T-Pnv. 21/129

T 10/103

UNIVERSIDAD DE GRANADA
Facultad de Ciencias
Fecha 31-7-97
ENTRADA NUM. 2322

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA
GRANADA
Nº Documento D. 1334823
Nº Copia D. 16434056

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

FACULTAD DE CIENCIAS

UNIVERSIDAD DE GRANADA

ABSORCIÓN DE SO_2 Y O_2 EN DISOLUCIONES DE CATALIZADORES DE LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN Y ABSORCIÓN DE SO_2 DESDE MEZCLAS CON N_2 EN SUSPENSIONES ACUOSAS DE CARBONATO CÁLCICO

TESIS DOCTORAL

UNIVERSIDAD DE GRANADA
17 JUL. 1997
COMISION DE DOCTORADO

Ana Isabel García López

Granada, 1997

ABSORCIÓN DE SO_2 Y O_2 EN DISOLUCIONES DE CATALIZADORES DE LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN Y ABSORCIÓN DE SO_2 DESDE MEZCLAS CON N_2 EN SUSPENSIONES ACUOSAS DE CARBONATO CÁLCICO

Trabajo presentado para aspirar al grado de Doctor en Ciencias, Sección Químicas, dentro del Programa de Doctorado del Departamento de Ingeniería Química "Tecnología Bioquímica y Agro-alimentaria", Bienio 1992-1994.

Granada, 16 de Julio de 1997

Fdo.: Ana Isabel García López

PEDRO GONZÁLEZ TELLO, Catedrático de Ingeniería Química y Director del Departamento del mismo nombre

CERTIFICA: Que el presente Trabajo ha sido realizado en los laboratorios de este Departamento, bajo la dirección de los Drs. D. Vicente Bravo Rodríguez y D. Manuel Moya Vilar, por la Licenciada Dña. Ana Isabel García López.

UNIVERSIDAD DE GRANADA
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUIMICA

LOS DIRECTORES DE LA TESIS

Dr. D. Vicente Bravo Rodríguez.
Catedrático de Ingeniería Química

Dr. D. Manuel Moya Vilar
Profesor Titular de Ingeniería Química

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento:

- A los Drs. D. Vicente Bravo Rodríguez y D. Manuel Moya Vilar por su dirección y apoyo en la realización de este trabajo.

- A los compañeros y amigos del Departamento de Ingeniería Química por sus consejos y ayuda incondicional.

- A mis compañeros del I.F.P. "Diego Macías" de Calañas por su colaboración en el uso de herramientas informáticas.

- A mi familia y amigos que tanto me han apoyado.

A Juan y a mis padres

ÍNDICE

1. RESUMEN. 1

2. INTRODUCCIÓN. 7

2.1. Procesos para la eliminación de la contaminación por SO_2. 9

2.1.1. Desulfuración previa a la combustión. 12
2.1.2. Desulfuración durante la combustión. 21
2.1.3. Desulfuración de los gases de combustión. 26
2.1.3.1. Contacto líquido-gas. 26
2.1.3.2. Contacto sólido-gas. 39
2.1.3.3. Contacto sólido-líquido-gas. 43

2.2. Absorción simultánea de SO_2 y O_2 con reacción química. 51

2.2.1. Estudio cinético de la absorción con reacción química irreversible de primer orden. 67
2.2.2. Absorción simultánea de SO_2 y O_2 en agua. 74
2.2.3. Absorción simultánea de SO_2 y O_2 en disoluciones de $MnSO_4$. . 76

2.3. Absorción de SO_2 en suspensiones acuosas de $CaCO_3$. 79

2.4. Absorción de SO_2 en disoluciones de NaOH. 99

3. MATERIALES Y MÉTODOS 107

3.1. Productos utilizados. 109

3.2. Instalación experimental. 111

3.2.1. Experimentos realizados en la absorción simultánea de SO_2 y O_2 en disoluciones de catalizadores. 111

3.2.2. Experimentos realizados en suspensiones de $CaCO_3$ y disoluciones de NaOH. 113

3.2.3. Medidas de caudales 114

3.2.4. Procedimiento de trabajo 116

3.3. Métodos analíticos. 132

3.3.1. Valoración del SO_2 total 132

3.3.2. Valoración de sulfatos totales. 133

3.3.3. Determinación de $Ca(HSO_3)_2$ precipitado. 135

3.3.4. Determinación del SO_2 absorbido en disoluciones de NaOH por valoración por retroceso con HCl 135

3.4. Densidades. 138

3.4.1. Disoluciones con catalizadores 138

3.4.2. Suspensiones de $CaCO_3$ 147

3.4.3. Disoluciones de NaOH 151

3.5. Estimación de coeficientes de difusión 157

3.5.1. Disoluciones de catalizadores 157

3.6. Constantes de equilibrio 166

3.6.1. Constantes de equilibrio empleadas en los experimentos de absorción de SO_2 y N_2 en suspensiones de $CaCO_3$ 164

3.7. Estimación de coeficientes de actividad 169

3.8. Presiones parciales de la fase acuosa 174

3.8.1. Disoluciones con catalizadores 174

3.8.2. Suspensiones de $CaCO_3$ y disoluciones de NaOH: Presión parcial de SO_2 181

3.9. Estimación de la solubilidad del oxígeno en fase líquida 185

4. ABSORCIÓN SIMULTÁNEA DE SO_2 Y O_2 CON REACCIÓN QUÍMICA CATALIZADA. 191

4.1. Resultados experimentales. 193

4.2. Etapa controlante en la absorción simultánea de SO_2 y O_2. 213

4.3. Absorción de disoluciones de $MnSO_4$. 222

4.3.1. Influencia de la concentración de catalizador 222

4.3.2. Influencia de la temperatura 225

4.4. Influencia de la concentración de hierro (Fe^{2+} y Fe^{3+}) 235

4.5. Influencia de la concentración de cobre (Cu^{+} y Cu^{2+}) 237

5. ABSORCIÓN DE SO_2 EN SUSPENSIONES DE CARBONATO CÁLCICO. 243

5.1 Resultados experimentales. 245

5.2 Estudio de la influencia del desprendimiento de CO_2 259

5.3 Cálculo de la concentración de todas las especies en la suspensión 277

5.4 Densidad de flujo de SO_2 a través de la interfase 297

5.5 Influencia de las condiciones experimentales sobre la densidad de flujo de SO_2 a través de la interfase 311

5.6 Absorción de mezclas de SO_2 y N_2 en disoluciones de NaOH 319

5.6.1 Resultados experimentales 319

5.6.2 Determinación de todas las especies en concentración 320

5.6.3 Densidad de flujo de SO_2 por la interfase 321

5.6.4 Influencia de las condiciones experimentales sobre la densidad de flujo de SO_2 a través de la interfase 323

5.7 Determinación de la presión parcial de SO_2 en la interfase 349

6. CONCLUSIONES. 353

7. APÉNDICES 357

7.1 Apéndice 1: Tablas de absorción de mezclas SO_2 y O_2 en disoluciones de catalizadores 359

7.2 Apéndice 2: Tablas de absorción de mezclas SO_2 y N_2 en suspensiones de carbonato cálcico 369

7.3 Apéndice 3: Tablas de absorción de mezclas SO_2 + N_2 en disoluciones de NaOH 381

8. NOMENCLATURA. 389

9. BIBLIOGRAFÍA. 395

1. RESUMEN

El trabajo que se describe en esta Memoria forma parte de la línea de investigación básica del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Granada sobre transferencia de materia entre fases y al mismo tiempo se incluye en otra de "Desulfuración de gases de combustión". Problema cuya solución es de elevado interés dado que la crisis energética ha determinado la utilización de carbones de alto contenido en azufre con la consiguiente generación de gases de combustión de notable nivel en óxidos de azufre, que son contaminantes atmosféricos de máxima relevancia ya que pueden originar lluvias ácidas en puntos alejados de las fuentes de emisión.

El tema objeto del presente trabajo es el estudio de la absorción simultánea de SO_2 y O_2 en disoluciones acuosas con catalizadores de la reacción de oxidación y la absorción de SO_2 en suspensiones de carbonato cálcico. Ambos procesos constituyen alternativas interesantes para la eliminación de SO_2 de corrientes gaseosas, encuadrándose en los métodos denominados no regenerativos ya que posteriormente no es posible recuperar el reactivo utilizado en la eliminación; si bien el primero de ellos conduce a la formación de H_2SO_4 que puede ser aprovechado y aumenta la capacidad absorbente del agua por la mayor solubilidad del SO_3 formado en la reacción de oxidación y el segundo, en el que la disponibilidad de los reactivos a bajo precio hace que sea un método bastante desarrollado actualmente, conduce a la obtención de yeso que puede ser utilizado como material de construcción, o bien, ser desechado sin ocasionar problemas ambientales.

En la absorción en disoluciones de catalizadores se han utilizado mezclas SO_2-O_2 y en la absorción en suspensiones de carbonato cálcico mezclas SO_2-N_2. En los dos métodos el contactor utilizado es un tanque agitado de área interfacial conocida, el cual se ha operado de forma continua con respecto al gas y discontinua con respecto al líquido o a la suspensión. Para seguir la cinética se han tomado muestras de la fase líquida o de la suspensión que se analizaban para determinar la concentración de SO_2 total y la de H_2SO_4 en el caso de la absorción simultánea de SO_2 y O_2 en disoluciones de catalizadores y la concentración de SO_2 total, bisulfito cálcico y carbonato cálcico en disolución en el caso de absorción de SO_2 en suspensiones de $CaCO_3$.

Los resultados experimentales obtenidos en el estudio de la absorción simultánea en disoluciones de sulfatos de Mn (II), Fe (II) y Cu (II) y cloruros de Fe (III) y Cu (I) han puesto de manifiesto que la fase líquida se encuentra saturada con respecto al SO_2, la concentración de H_2SO_4 aumenta linealmente con el tiempo mientras que la concentración de SO_2 total permanece prácticamente constante a lo largo del experimento y a un nivel comparable con la solubilidad del SO_2 en agua y que se alcanza el régimen de reacción rápida con concentraciones 0,025 M de manganeso y 0,05 M de hierro.

La influencia de la temperatura y de la concentración de catalizador se han estudiado en la absorción en disoluciones de $MnSO_4$ obteniéndose las siguientes expresiones para la constante cinética aparente de la reacción de oxidación:

$$k = 0{,}032 + \frac{80{,}33\ (M_{CT,m})^{1{,}25}}{0{,}219 + M_{CT,m}}$$

en función de la concentración de catalizador ($M_{CT,m}$) y,

$$k = 108 \cdot \exp\left[\frac{-2380}{T}\right] + \frac{1{,}72 \cdot 10^{10} \cdot \exp\left[\frac{-5650}{T}\right] (M_{CT,m})^{1{,}25}}{3{,}39 \cdot 10^{-10}\ \exp\left[\frac{5660}{T}\right] + M_{CT,m}}$$

en función de la temperatura y de la concentración de catalizador.

En el caso de la absorción en disoluciones de Fe (II) y de Fe (III) la constante cinetica aparente viene dada por la expresión

$$k = 0{,}032 + 40{,}398\ (M_{CT,m})$$

válida hasta una concentración igual o inferior a 0,1 M, rango en el que se puede aceptar orden unidad.

En la absorción en disoluciones de Cu (II) y Cu (I) se ha obtenido un valor medio para la constante cinética aparente para todos los experimentos realizados igual a 0,00154 s^{-1}, inferior a la absorción en agua destilada.

El estudio de la actividad catalítica de los metales manganeso, hierro y cobre pone de manifiesto que los dos primeros son activos a pH ácidos siendo inactivo el cobre. El manganeso es un catalizador cuya actividad depende de su concentración resultando un orden de reacción medio de 0,75 hasta 0,4 M mientras que el hierro presenta menor actividad y un orden de reacción unidad hasta concentraciones inferiores a 0,1 M observándose un efecto de saturación a partir de esta concentración.

Los resultados experimentales obtenidos en el estudio de la absorción en suspensiones de carbonato cálcico muestran que la velocidad de absorción disminuye al desaparecer el sólido inicial y que la concentración de SO_2, a partir de este momento, tiende a la saturación.

El estudio de la influencia de las condiciones experimentales sobre la densidad de flujo de SO_2 a través de la interfase pone de manifiesto que su valor es independiente de la composición inicial de carbonato cálcico en la suspensión siendo prácticamente constante para diferentes valores iniciales. La variación del tamaño de partícula tampoco influye prácticamente al igual que la temperatura de experimentación. Todo ello lleva a suponer que la transferencia del SO_2 a través de las fases gaseosa y líquida constituye la etapa controlante del proceso global, por lo que se ha determinado un coeficiente global de transferencia de materia referido a la fase gas, K_G, que resulta prácticamente constante en las condiciones ensayadas e igual a $6{,}97 \cdot 10^{-5}$ mol/(s·m^2·mmHg).

Por último, para comprobar el valor de K_g obtenido se han realizado experimentos de absorción de SO_2 en disoluciones de NaOH utilizando el mismo dispositivo experimental e iguales condiciones de operación que en la absorción en suspensiones. Al igual que en el caso anterior, ni la composición inicial de la disolución ni la temperatura de operación influyen en la densidad de flujo de SO_2 a través de la interfase, deduciéndose que el proceso de transferencia de materia está controlado por la fase gaseosa produciéndose la reacción instantánea e irreversible

entre el SO_2 y el NaOH y obteniéndose un valor para el coeficiente individual de transferencia de materia en la fase gaseosa de $2{,}95 \cdot 10^{-4}$ mol/(s·m^2·mmHg).

Como los experimentos de absorción en estos dos últimos casos, absorción en suspensiones y en disoluciones de NaOH, se han realizado con el mismo montaje experimental y con las mismas condiciones de flujo y agitación, es posible estimar el coeficiente individual de transferencia del SO_2 en la fase líquida que ha resultado dependiente de la temperatura, $4{,}3 \cdot 10^{-5}$ m/s a 20 °C y $8{,}4 \cdot 10^{-5}$ m/s a 40 °C, valores comparables con los coeficientes de transferencia en fase líquida obtenidos en trabajos previos y por otros autores.

2. INTRODUCCIÓN

2.1.- PROCESOS PARA LA ELIMINACIÓN DE LA CONTAMINACIÓN POR SO_2

Las emisiones de dióxido de azufre a la atmósfera han aumentado de forma continua y paralelamente al desarrollo industrial, pues las mayores necesidades energéticas conllevan un consumo mayor de combustibles. Como consecuencia de la progresiva desaparición del petróleo como principal fuente de energía, ha sido necesario investigar nuevas fuentes energéticas económicamente viables y volver a utilizar combustibles baratos y relativamente abundantes como el carbón. El uso del carbón, en especial, tiene el inconveniente de su alto contenido en azufre, que por combustión origina sus óxidos, fundamentalmente SO_2. Las fuentes de emisión de SO_2 más importantes son aquellos procesos en los que se utilizan combustibles fósiles y los de tostación de sulfuros metálicos.

Entre los contaminantes atmosféricos, el dióxido de azufre es especialmente peligroso para la salud humana y muy dañino para la vegetación, edificios y materiales debido a que puede originar lluvia ácida en puntos alejados de las fuentes de emisión. Sus efectos nocivos pueden exaltarse debido al sinergismo que se produce con partículas en suspensión, que acompañan generalmente a los gases de combustión. Es por ello que la protección del Medio Ambiente determina la necesidad de realizar un esfuerzo especial orientado a la eliminación de las emisiones de óxidos de azufre originados por la combustión del carbón.

Se estima que el 80 % de las emisiones de SO_2 proceden de la combustión en hornos, de carbón o productos de petróleo. Dicha combustión va orientada a la producción de energía eléctrica en un 75%, procesos pirometalúrgicos en un 10% y el resto comprendería los procesos de refinado de petróleo, obtención de productos químicos, transporte y combustión de residuos sólidos.

El contenido de azufre en los combustibles es del orden de 0,5 a 3% para carbones, 1% en coque, 0,3% para fuel-oil y 0-20 g/m^3 en el gas natural.

La cantidad de azufre que se transforma en SO_2, en un proceso de combustión, es función de la temperatura y cantidad de oxígeno, además de factores catalíticos, pero puede estimarse que alrededor del 95% se elimina como SO_2. Los gases procedentes de procesos de combustión contienen de 0,1 a 0,4% en moles de SO_2 y los originados en plantas de tratamiento de sulfuros metálicos pueden llegar a contener un 8% en moles del mismo.

En general los procesos para reducir las emisiones de SO_2 se pueden clasificar, atendiendo a los productos que se originan en la desulfuración, en regenerativos y no regenerativos: en los primeros en una etapa posterior a la separación se regenera el reactivo utilizado y se recupera el azufre en una forma aprovechable, bien como azufre elemental, SO_2 licuado, ácido sulfúrico o alguna otra forma utilizable, mientras que en los procesos no regenerativos el producto, generalmente sólido y no aprovechable, se debe depositar en un terreno adecuado, lo que puede plantear graves problemas dado el volumen de producto eliminado.

En relación con la etapa de combustión, los procesos de desulfuración se pueden clasificar en:

1.- **Desulfuración previa a la combustión:**

Se efectúa sobre todo con productos del petróleo y con el gas natural y en caso de carbones además de la desulfuración simultánea durante la gasificación o la licuefacción se han propuesto diferentes métodos fisicos, químicos y microbiológicos. Si el tratamiento se realiza directamente pueden aparecer serios problemas, por lo que las mayores eficacias se consiguen cuando previamente se gasifica o licua el carbón.

2.- Desulfuración durante la combustión:

El método más ensayado es el de adición de compuestos sólidos que reaccionen con el SO_2 en los propios hornos de combustión del carbón, siendo el esquema más apropiado el de combustión en lecho fluidizado. Aunque presentan la ventaja de la reducción de equipo y operaciones existen una serie de dificultades, especialmente en las instalaciones existentes, que han impedido su implantación.

3.- Desulfuración de los gases de combustión:

Se presentan un número más amplio de soluciones por lo que es la alternativa que actualmente tiene mayor aplicación industrial no sólo por ser el método obligado en las plantas de tostación de sulfuros metálicos sino por ser, en general, el más adecuado para las centrales térmicas existentes. Los principales problemas que se plantean son el gran volumen de gases de combustión a tratar, la baja concentración de SO_2 en los mismos y la alta eficacia que se requiere en la depuración.

Los numerosos procesos aplicables se pueden clasificar en tres grandes grupos:

a) Procesos secos: que se pueden basar en la reacción del SO_2 con compuestos sólidos, en su adsorción física o en la utilización de catalizadores de la reacción de oxidación del SO_2.

b) Procesos semihúmedos: en los que el sólido reactivo se puede inyectar como suspensión o seco con humidificación posterior, existiendo la posibilidad de utilizar las cenizas volantes de la propia combustión del carbón.

c) Procesos húmedos: incluyendo la absorción en disoluciones y en suspensiones. Son los tecnológicamente más desarrollados en la actualidad.

No se considera como proceso de tratamiento la dispersión de gases de combustión mediante el empleo de chimeneas de altura adecuada, que sigue

siendo uno de los métodos más empleados. Dependiendo del poder contaminante de los gases y de su dispersión pueden ser asimilados por la naturaleza, Coca y Díaz (1979).

2.1.1.- Desulfuración previa a la combustión

El contenido en azufre de los carbones oscila entre 0,5 y 3% según su procedencia, una parte se encuentra como azufre pirítico, FeS_2 y $FeSO_4$ fundamentalmente, y el resto formando parte de compuestos orgánicos, siendo variable la relación entre ambas fracciones.

El azufre es susceptible de eliminación mediante procesos físicos, que deben ir precedidos de una etapa de reducción de tamaño, y durante los que permanece inalterada la fracción orgánica. A este grupo pertenece la flotación mediante un agente espumante y aire, cuyas burbujas se adhieren selectivamente a las partículas hidrofóbicas (pirita), Cavallaro (1974). Las pérdidas de carbón en estos procesos de separación son importantes.

En la eliminación del azufre por tratamientos químicos, tras un primer proceso de molturación, el carbón puede tratarse con una mezcla de vapor y aire al objeto de minimizar la oxidación del carbón y obtener una máxima eliminación de azufre. Con el tratamiento aire-vapor la pirita se convierte en compuestos magnéticos del Fe, $Fe_2(SO_4)_3$ principalmente, los cuales pueden separarse magnéticamente, Tsai (1986).

También puede tratarse con productos químicos para mineralizar el azufre orgánico y someterlo a una posterior separación electrostática, Zhou y Brown (1988).

Otro proceso es la desulfuración en disoluciones de $FeCl_3$, en las cuales pueden tener lugar las siguientes reacciones:

$$2\ Fe^{3+}_{(ac)} + FeS_{2(s)} \rightleftharpoons 3\ Fe^{2+}_{(ac)} + 2\ S_{(s)} \qquad [2.1]$$

$$14\ Fe^{3+}_{(ac)} + FeS_{2(s)} + 8\ H_2O \rightleftharpoons 15\ Fe^{2+}_{(ac)} + 2\ HSO_4^-{}_{(ac)} + 14\ H^+_{(ac)} \qquad [2.2]$$

$$6\ Fe^{3+}_{(ac)} + S_{(s)} + 4\ H_2O \rightleftharpoons 6\ Fe^{2+}_{(ac)} + HSO_4^-{}_{(ac)} + 7\ H^+_{(ac)} \qquad [2.3]$$

en este caso la oxidación aumenta con la temperatura, dentro del rango de 60 a 102 °C, y con la concentración de $FeCl_3$, entre 0,2 y 1 M, y disminuye conforme aumenta el diámetro de partículas del carbón, Oshinowo y Osi (1987).

También se utiliza la desulfuración a altas temperaturas usando zinc-ferrita ($ZnFe_2O_4$), el proceso es:

$$ZnFe_2O_4 + \frac{1}{3}\ H_2 \longrightarrow \left(ZnO + \frac{2}{3}\ Fe_3O_4\right) + \frac{1}{3}\ H_2O \qquad [2.4]$$

$$\left(ZnO + \frac{2}{3}\ Fe_3O_4\right) + 3\ H_2S + \frac{2}{3}\ H_2 \longrightarrow (ZnS + 2\ FeS) + \frac{11}{3}\ H_2O \qquad [2.5]$$

$$(ZnS + 2\ FeS) + 5\ O_2 \longrightarrow ZnFe_2O_4 + 3\ SO_2 \qquad [2.6]$$

las ecuaciones [2.4] y [2.5] y la [2.6] corresponden a las etapas de reducción y regeneración respectivamente. Temperaturas inferiores a 650 °C son óptimas para este proceso, a 750 °C la cinética del proceso no es adecuada y a 850 se producen cambios estructurales profundos en el sólido el cual no puede ser regenerado. La regeneración es complicada por la tendencia a formar $ZnSO_4$:

$$ZnS + 2\ O_2 \longrightarrow ZnSO_4 \qquad [2.7]$$

$$ZnO + SO_2 + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow ZnSO_4 \qquad [2.8]$$

que se favorece a bajas T y/o alta concentración de O_2 y SO_2, Sa y col. (1989).

Otros procesos que también pueden utilizarse según Singh y Peterson (1979) son:

- Proceso Magnes: Utiliza vapores de hierro carbonilo [$Fe(CO)_5$] para magnetizar la pirita y las cenizas, después se somete a separación magnética.
- Desulfuración por microondas: Elimina el S pirítico y orgánico. Para el azufre orgánico se debe mezclar el carbón con NaOH.
- HGMS (alto gradiente para separación magnética) húmedo: El azufre pirítico y las impurezas de las cenizas se eliminan al someter una suspensión de carbón bien molido a un campo magnético muy intenso.
- Reducción de tamaño por ataque químico: Anhídridos líquidos o amoníaco gaseoso en lugar de tratamiento mecánico para reducir el tamaño de las partículas de carbón para liberar la pirita, posteriormente se somete a flotación.
- Proceso Battelle: Tratamiento con NaOH, elimina el azufre pirítico y orgánico pero aumenta las cenizas al impregnarse el carbón de NaOH.
- Proceso Ledgemont: Tratamiento con amoníaco, oxígeno y H_2O, elimina el azufre pirítico orgánico.
- Proceso PERC: Una suspensión de carbón finamente pulverizado en metilcloroformo se trata con Cl_2 de 1 a 4 horas, después se calienta el carbón y se desprende el Cl_2. Elimina el azufre pirítico y orgánico.

Los procesos de desulfuración previa más ampliamente utilizados a escala industrial son los que se realizan en la gasificación o licuefacción de carbones, que

permiten la eliminación de más del 90% del azufre independientemente de la forma en que éste se encuentre.

En la licuefacción el carbón, formando una suspensión con un disolvente derivado del mismo proceso, es transportado por una corriente de hidrógeno a través de un catalizador de Co-Mo soportado sobre alúmina, obteniéndose tres fracciones: una sólida, de bajo contenido en azufre, una líquida de la que se separan por destilación distintos componentes, entre ellos el disolvente que se utiliza, y una gaseosa que contiene la casi totalidad del azufre en forma de H_2S, que se separa de la corriente gaseosa mediante absorción en una disolución básica y que posteriormente se regenera y se recupera. Dado el difícil almacenamiento del H_2S y su costoso transporte, se puede transformar en H_2SO_4 si la venta está asegurada o bien destinarlo a la producción de azufre elemental o SO_2 licuado, Yavorsky y col. (1975).

Un proceso importante para la licuefacción es el SRC (refinado del carbón por disolventes) en una atmósfera moderada de H_2, posteriormente, tras un filtrado a vacío se separan los sólidos y el líquido se destila para separar el disolvente que se recicla; el carbón obtenido tiene muy poco azufre, muy pocas cenizas y alto contenido energético, Baldwin y col. (1975), Anderson (1975), Schmid (1975) y Woodbridge y Morris (1980).

En otro proceso, a la suspensión de carbón en disolventes orgánicos se agregan óxidos y sulfatos de hierro y a altas presiones de H_2 se produce la hidrogenación catalítica, Friedrich y col. (1980).

Se desarrolla un proceso no catalítico para la licuefacción del carbón por reacción con CO, o gas de síntesis, y vapor. La corriente utilizada es una mezcla de H_2/CO en una relación en moles de aproximadamente 3/1 y se utilizan altas presiones y temperaturas, Del Bel y col. (1975).

También se utiliza un proceso de licuefacción por hidropirólisis flash en el cual una corriente de H_2 y carbón se pasa por un reactor a alta temperatura y breve espacio de tiempo con un enfriamiento rápido, Oberg y Falk (1980).

Igualmente puede mezclarse el carbón seco con un disolvente dador de hidrógeno, esta mezcla se bombea a un reactor presurizado y caliente. El carbón reacciona con el hidrógeno del disolvente, Steuber (1980).

Durante la gasificación de carbones se puede realizar simultáneamente una hidrogenación parcial y una desulfuración, Holmgren y Salvador (1975), para ello se introducen en un reactor de lecho fluidizado, a 850-1000 °C, aire y vapor de agua junto con la alimentación del carbón. El azufre, tanto orgánico como inorgánico, es retirado por dolomita triturada que se introduce por la parte superior del lecho con la que forma CaS, sólido que abandona el reactor por su parte inferior; los finos del carbón sin transformar son recogidos y recirculados. Ma y col (1989) hacen un estudio del proceso y de las reacciones que tienen lugar.

Otro proceso para eliminar los compuestos de azufre formados es hacer pasar los gases por un lecho de pellets de Fe_2O_3 y como los gases son ricos en componentes reductores todo el azufre (SH_2 y SO_2) queda en la forma de FeS_x, Hasatani y col. (1988).

En el proceso U-gas el carbón es pretratado en un reactor de lecho fluidizado a presión y alta temperatura con aire, se produce una oxidación parcial y no se aglomera en el seno del gasificador, el azufre se elimina como H_2S, Loeding y Patel (1975).

Finalmente, una posibilidad de eliminación del azufre es la oxidación a sulfatos solubles, en esta transformación hay muchas reacciones asociadas, Murr y Mehta (1982) y Kargi (1982), destacando:

$$FeS_2 + \frac{7}{2}\,O_2 + H_2O \longrightarrow FeSO_4 + H_2SO_4 \qquad [2.9]$$

$$FeS_2 + Fe_2(SO_4)_3 \longrightarrow 3\ FeSO_4 + 2\ S \qquad [2.10]$$

la reacción [2.9] es muy lenta, mientras que a temperatura elevada y a concentraciones elevadas de $Fe_2(SO_4)_3$ la reacción [2.10] puede ser muy rápida. En presencia de *Thiobacillus ferrooxidans* y *Thiobacillus thiooxidans* la reacción [2.9] puede ser acelerada, además el sulfato de hierro II es convertido en hierro III por la reacción:

$$H_2SO_4 + 2\ FeSO_4 + \frac{1}{2}\,O_2 \xrightarrow{\text{bacterias}} Fe_2(SO_4)_3 + H_2O \qquad [2.11]$$

que proporciona sulfato de hierro III para la reacción [2.10]. Por otra parte, el azufre elemental formado por la reacción [2.10] puede ser convertido catalíticamente en ácido sulfúrico mediante:

$$2\ S + 3\ O_2 + 2\ H_2O \xrightarrow{\text{bacterias}} 2\ H_2SO_4 \qquad [2.12]$$

Este proceso se ha intentado llevar a cabo sin bacterias pero presenta graves inconvenientes: la operación a temperaturas superiores a 100 °C y con altas concentraciones de sulfato de hierro III provoca corrosión en el equipo y se consume continuamente, por lo que hay que regenerarlo a partir del sulfato de hierro II para devolverlo al sistema. Sin embargo, las bacterias hacen viable el proceso a temperaturas inferiores a 50 °C y regeneran por sí mismas, a través de la reacción [2.11], el sulfato de hierro III. El inconveniente fundamental consiste en que las especies citadas anteriormente eliminan el azufre a baja velocidad y además sólo atacan a la fracción pirítica del carbón. El *Thiobacillus ferrooxidans* es el microorganismo más ampliamente utilizado por su capacidad para oxidar el ion Fe^{2+} a bajas temperaturas ($\approx$ 25 °C) y bajos pH, Tillet y Myerson (1987). Tiene capacidad para eliminar H_2S y

SO_2 de corrientes residuales, Imaizumi (1986). El H_2S se elimina por absorción en disoluciones ácidas de $Fe_2(SO_4)_3$:

$$H_2S + Fe_2(SO_4)_3 \longrightarrow S + 2\ FeSO_4 + H_2SO_4 \qquad [2.13]$$

por filtración se retira el azufre y con la bacteria se oxida el ion Fe^{2+} según la reacción [2.11] liberando sulfato de hierro III que se recicla. Para el SO_2 el proceso es similar:

$$SO_2 + Fe_2(SO_4)_3 + 2\ H_2O \longrightarrow 2\ FeSO_4 + 2\ H_2SO_4 \qquad [2.14]$$

y por la reacción [2.11] se regenera el $Fe_2(SO_4)_3$.

Otro microorganismo que se utiliza bastante en la desulfuración es el *Sulfolobus acidocaldarius*, el cual tiene capacidad para utilizar como fuentes de energía los sustratos inorgánicos (Fe^{2+} y $S_2^{=}$) y los compuestos orgánicos simples, Dugan (1986).

Kargi y Robinson (1985) y Kargi y Weissman (1987) recomiendan utilizar el *Sulfolobus acidocaldarius* en lugar del *Thiobacillus ferrooxidans* debido especialmente a sus condiciones de trabajo, el *Thiobacillus* actúa con una temperatura óptima entre 25-30 °C y pH 2-4 mientras el *Sulfolobus* es un organismo termofilico (temperatura entre 70-75 °C) y pH 1,5-4, y según Temple (1986) la oxidación de la pirita es fuertemente dependiente de la temperatura dentro del rango del ambiente hasta 70 °C; además, el *Sulfolobus* al ser un microorganismo mixotrófico elimina también parte del azufre orgánico.

Las mayores ventajas de utilizar el *Sulfolobus acidocaldarius* en la desulfuración del carbón sobre el *Thiobacillus ferrooxidans* son:

- las altas temperaturas y bajo pH reducen el peligro de contaminación del medio de reacción
- las altas temperaturas mejoran la oxidación química del azufre pirítico por Fe^{3+} producido por oxidación microbiológica.

- el *Thiobacillus* elimina el azufre lentamente por lo que necesita reactores muy voluminosos mientras el *Sulfolobus* puede operar a concentraciones elevadas de células y carbón. Andrews y col. (1988) estudian la forma de eliminar la pirita del carbón con otro microorganismo, *Thiobacilli*, pero según Kargi y Robinson (1985) el *Sulfolobus* es más eficiente.

Actualmente se está investigando en ingeniería genética con el objetivo de crear clones capaces de eliminar el azufre orgánico. Según Finnerty y Robinson (1986) el principal compuesto sulfurado orgánico del carbón es el dibenzotiofeno y los clones más efectivos en su eliminación son las *Pseudomonas alcaligenes, stutzeri y putida* que lo eliminan al 100% en menos de 5 horas; pero son poco efectivas con otros compuestos orgánicos. Rai y Reyniers (1988) han investigado dos microorganismos del género *Pseudomonas, putida y aeruginosa*, indicando que la primera es bastante más efectiva que la segunda.

Cork y col. (1986) utilizan otros microorganismos para eliminar los compuestos del azufre de las corrientes residuales, así tenemos los siguientes procesos para el $SO_4^=$ y el H_2S. El ion sulfato es reducido, en unión con acetato, por el microorganismo *Desulfobacter postgateii*:

$$\text{acetato} + \text{sulfato} \xrightarrow{\text{D. p.}} H_2S + 2\ HCO_3^- \qquad [2.15]$$

y acidificando el medio en presencia de *Chlorobium limicola* forma *thiosulfatophilum* se obtiene azufre elemental y acetato que puede ser reciclado al proceso anterior:

$$2\ HCO_3^- + 2\ H^+ \longrightarrow 2\ H_2O + 2\ CO_2 \qquad [2.16]$$

$$H_2S + \frac{1}{2}\ CO_2 \xrightarrow{\text{C. t.}} \frac{1}{4}\ \text{acetato} + S + \frac{1}{2}\ H_2O \qquad [2.17]$$

El *Chlorobium thiosulfatophilum* oxida el H_2S a azufre en ausencia de oxígeno, pero necesita CO_2 y luz para la síntesis de nuevas células.

Finalmente, las principales ventajas de los métodos microbiológicos sobre los fisicos o químicos para la desulfuración del carbón son:

- los requerimientos de capital y los costes de operación son mucho menores
- los compuestos del azufre, finamente divididos, pueden ser eliminados más fácilmente
- no se acumulan los óxidos de azufre
- se puede disponer fácilmente del azufre
- no hay problemas de corrosión y por tanto se aumenta el tiempo de vida del equipamiento empleado.

2.1.2.- Desulfuración durante la combustión

Cuando se realiza la combustión del carbón en presencia de carbonatos de calcio y/o magnesio éstos, a alta temperatura, se descomponen en sus óxidos que reaccionan con el SO_2 formado y el oxígeno presente para originar los correspondientes sulfatos, (Hartman, 1978; Lallai y col., 1979 y Dam-Johansen y Ostergaard 1991), de acuerdo con las reacciones globales:

$$(Ca\ y/o\ Mg)CO_3 \longrightarrow (Ca\ y/o\ Mg)O + CO_2 \qquad [2.18]$$

$$(Ca\ y/o\ Mg)O + SO_2 + \frac{1}{2}\ O_2 \longrightarrow (Ca\ y/o\ Mg)SO_4 \qquad [2.19]$$

El $MgCO_3$ se descompone entre 400 y 500°C y el $CaCO_3$ entre 850 y 900°C siendo estas las temperaturas mínimas de operación. El SO_2 se adsorbe en la superficie del óxido y forma el $MeSO_3$ el cual puede ser oxidado por el oxígeno inyectado al quemador. Zaugg y col. (1989) indican que la cantidad de oxígeno que se inyecte es muy importante pues a mayor cantidad se obtendrán menos productos reducidos como H_2S, COS y CS_2. Según Schouten y Van den BleeK (1988) la relación Ca/S que se alimente al quemador es muy importante pues cuanto menor es ésta menores son las retenciones, también influye el aire que se introduce, así como las características del carbón y adsorbente y las condiciones del lecho. Visvanathan y Leung (1985) hacen un estudio de un limpiador en lecho fluidizado y proponen las ecuaciones necesarias para su diseño. Según Snow y col. (1988) la piedra caliza molida tiene mayor eficacia que la cal calcinada. Lyngfelt y Leckner (1989) hacen un estudio sobre la influencia de la temperatura del lecho en la eficacia de la desulfuración a una relación constante Ca/S utilizando piedra caliza. Para este autor, la temperatura óptima del lecho debe encontrarse entre 800 y 850 °C pues a temperaturas menores la captura de azufre se inhibe debido a que la calcinación es incompleta y a temperaturas mayores disminuye la eliminación de azufre hasta el punto de ser inoperante por encima de 900 °C debido a la reacción del $CaSO_4$ formado con

intermedios de la combustión, tales como CO e H_2, las reacciones correspondientes son:

$$CaSO_4 + CO \longrightarrow CaO + SO_2 + CO_2 \qquad [2.20]$$

$$CaSO_4 + 4\ CO/4\ H_2 \longrightarrow CaS + 4\ CO_2/4\ H_2O \qquad [2.21]$$

En ocasiones, cuando la concentración de especies reductoras es alta, se favorece la formación de CaS, aunque este problema se puede minimizar por la presencia de una zona oxidante en el fondo del lecho, por donde se introduce aire como gas fluidizante.

En una etapa posterior puede regenerarse el reactivo por descomposición reductiva con carbón (Montagna y col., 1978), pero como en cada regeneración el reactivo pierde actividad es necesario renovarlo. Schmal (1985) reactiva las cenizas del lecho con agua y vapor de agua.

Conviene señalar que a partir de las impurezas de hierro, vanadio y cromo del carbón se forman sus respectivos óxidos que catalizan la oxidación de SO_2 a SO_3 favoreciendo el proceso global y que la presencia de sales de calcio entre las cenizas propias del carbón disminuye la cantidad de agente alcalino que hay que añadir durante la combustión.

Finalmente, por las especiales características de los lechos fluidizados, Puigjaner (1980) y Hoke y col. (1980) indican que son los dispositivos más adecuados para llevar a cabo la combustión del carbón.

Princiotta (1978) considera la desulfuración durante la combustión como la alternativa más atractiva, además según Jonke (1975) y Mesko (1978) las bajas temperaturas que se alcanzan hacen que las emisiones de NO_x se reduzcan en comparación con las temperaturas de la llama (aprox. 1600 °C) las cuales favorecen

la formación de estos óxidos. Por otra parte, las ventajas de los sistemas de combustión en lecho fluidizado son:

- se puede quemar carbón de alto contenido en azufre sin necesidad de grandes sistemas limpiadores
- se reduce el espacio de fábrica destinado a los quemadores y limpiadores
- se puede quemar carbón de alto contenido en cenizas
- se eliminan los pulverizadores
- por su diseño, se minimizan los problemas.

Dam-Johansen y Ostergaard (1991) realizaron experimentos con tres tipos de reactores: 2 reactores de laboratorio uno con recirculación y otro de lecho fluidizado y un quemador de carbón en planta piloto de lecho fluidizado, para determinar las posibles diferencias en la eliminación de SO_2 por adsorción y reacción con piedra caliza; encontrandomenos eficacia en el reactor de planta piloto debido a la mayor elutriación (arrastre del sólido por la corriente gaseosa) del lecho o por condiciones locales de reducción. También estudian las diferentes clases de piedras calizas para establecer correlaciones entre sus propiedades fisicas y químicas y su capacidad de adsorción.

Según estos autores el producto de la reacción [2.19], $CaSO_{4(s)}$, está predominantemente en la forma de anhidrita II y no de anhidrita III (anhidrita soluble) como se había supuesto anteriormente. Los volúmenes molares de $CaCO_3$, CaO y $CaSO_4$ (anhidrita II) son aproximadamente de 36,9, 16,9 y 46 cm^3/mol respectivamente (Dam-Johansen, 1987). En el curso de la reacción ocurren cambios significativos en el volumen molar por lo que puede esperarse que influyan en la reacción, de la misma forma que la textura fisica inicial de la piedra caliza y los efectos de sinterización a altas temperaturas.

Como resultado de los experimentos realizados en los tres sistemas, encuentran marcadas diferencias de las distintas piedras calizas utilizadas lo que está

de acuerdo con los resultados de Spitsbergen y col. (1981) que examinaron 11 clases diferentes de piedras calizas por métodos termogravimétricos encontrando diferencias en los grados de sulfatación. Estas diferencias están directamente relacionadas con la edad geológica y la textura física (Bonn y Münzner, 1978; Borgwardt y Harvey, 1972 y Potter, 1969).

El contenido de Fe_2O_3 de las piedras calizas influye negativamente sobre la capacidad de adsorción de SO_2 en contraste con lo indicado por Potter (1969) pero en concordancia con Burdett (1980). Desai y Yang (1983) concluyen que el contenido en óxido férrico podría mejorar la adsorción de SO_2 si el radio medio de poro de la piedra caliza calcinada es superior a los 2500 Å. Exceptuando al óxido férrico, no se ha encontrado relación entre la composición química de la piedra caliza y su capacidad sobre el SO_2 (Hartman, 1976).

Dam-Johansen y Ostergaard (1991) indican que para piedras calizas caracterizadas por bajos tiempos de calcinación no existe relación entre el grado de sulfatación y el tiempo de calcinación debido a que éste último viene determinado por la velocidad del transporte de calor en la estructura porosa; sin embargo, para piedras calizas compactas caracterizadas por tiempos de calcinación relativamente largos el transporte intrapartícula de CO_2 es la etapa controlante en el proceso de calcinación.

Distintos estudios han demostrado que el grado de sulfatación de la piedra caliza se puede mejorar trabajando a altas presiones, según la reacción:

$$CaCO_{3(s)} + SO_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \longrightarrow CaSO_{4(s)} + CO_{2(g)} \qquad [2.22]$$

que a condiciones atmosféricas transcurre según (Snow y col., 1988; Hajaligol y col., 1988 y Iisa y Hupa, 1991):

$$CaCO_{3(s)} \longrightarrow CaO_{(s)} + CO_{2(g)} \qquad [2.23]$$

$$CaO_{(s)} + SO_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \longrightarrow CaSO_{4(s)} \qquad [2.24]$$

Chan y col. (1970) estudian la reacción entre el CaO y el SO_2 (5% vol.) en oxígeno libre de nitrógeno. Por debajo de los 200 °C, el SO_2 es adsorbido sobre la superficie del sólido formando una monopelícula. La formación de $CaSO_3$ se inicia a temperaturas superiores, en el rango de los 500 a 600 °C, y se dismuta en sulfato cálcico y CaS de acuerdo con la reacción:

$$4\ CaSO_{3(s)} \longrightarrow 3\ CaSO_{4(s)} + CaS \qquad [2.25]$$

Marsh y Ulrichson (1985) midieron la velocidad de reacción entre el CaO y SO_2 (2% vol.) con y sin presencia de oxígeno. La velocidad de formación de S en forma de sulfuros, sulfito y sulfato parece ser independiente de la presencia de oxígeno a temperaturas por debajo de 735 °C, ocurriendo lo contrario por encima de los 830 °C.

Por debajo de los 640 °C existe $CaSO_3$ independientemente de la concentración de oxígeno, ecuación [2.26], mientras que a temperaturas superiores y concentraciones elevadas de oxígeno todo el S está en formas distintas a $CaSO_3$, ecuaciones [2.27] y [2.28].

$$CaO_{(s)} + SO_{2(g)} \longrightarrow CaSO_{3(s)} \qquad [2.26]$$

$$2\ CaSO_{3(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2\ CaSO_{4(s)} \qquad [2.27]$$

$$4\ CaSO_{3(s)} \longrightarrow 3\ CaSO_{4(s)} + CaS_{(s)} \qquad [2.28]$$

Burdett (1980) indica que también pueden reaccionar CaO y SO_3, formado por oxidación del SO_2 en la fase gaseosa o por oxidación superficial catalizada del SO_2; esta reacción ha sido demostrada en calderas, Burdett y col. (1983) y en reactores de laboratorio, Dam-Johansen (1987).

2.1.3.- Desulfuración de los gases de combustión

La eliminación de SO_2 de los gases de combustión es el método de mayor aplicación industrial dado que con él pueden obtenerse eficacias mayores que en los métodos anteriores. Consiste en la retención del SO_2 por un líquido, sólido o una suspensión; en la mayoría de los casos existe reacción química pues la separación física no permite elevadas retenciones. La amplia experiencia acumulada y la gran variedad de métodos permite una elección adecuada a cada problema particular.

En base al tipo de contacto que se emplee los procesos se pueden clasificar en:

- líquido-gas
- sólido-gas
- sólido-líquido-gas.

2.1.3.1.- Contacto líquido-gas

Este es el caso de la absorción del SO_2 del gas mediante disoluciones. Dado que la absorción simultánea de SO_2 y O_2 en disoluciones de metales de transición que catalizan la reacción se tratará en el apartado 2.2 de esta Memoria, se revisan aquí otras disoluciones absorbentes.

La absorción de SO_2 en agua se incluye dentro de los procesos de absorción con reacción química simultánea, estos están ampliamente estudiados, pudiéndose citar las monografías de Astarita (1967), Danckwerts (1970) y Charpentier (1981), por su gran interés dentro de la Industria Química con vistas a llevar a cabo reacciones en fase líquida como es el caso de oxidaciones, nitraciones, halogenaciones, etc.; para la fabricación de productos: H_2SO_4, HNO_3, etc.; en las

fermentaciones aerobias como es el caso del proceso de lodos activados y para la separación y purificación de gases como SO_2, H_2S, óxidos de nitrógeno, etc.

El núcleo de estos procesos es el absorbedor o reactor en el que se lleva a cabo el contacto líquido-gas y cuya selección y diseño depende de la hidrodinámica de ambas fases y de las cinéticas de transmisión de calor, transferencia de materia y de las reacciones que tengan lugar, aunque en muchos procesos de absorción con reacción química los efectos térmicos son suficientemente pequeños para no influir prácticamente en la velocidad de absorción. En cualquier caso, es necesario disponer de los adecuados parámetros termodinámicos y cinéticos; así, en el caso de un contactor gas-líquido es preciso conocer la distribución de equilibrio del SO_2 entre ambas fases.

Si se considera un sistema con SO_2 y N_2 como fase gaseosa y agua destilada como fase líquida existirá, a una presión y temperaturas dadas, una distribución de equilibrio entre ambas fases de dos de los componentes: agua y SO_2. El primero determinado por la presión de vapor del agua a la temperatura fijada y para el segundo hay que considerar que el SO_2 se comporta como un electrolito débil por lo que habrá que tener en cuenta, a pH inferior al neutro, el equilibrio de disociación:

$$SO_2 + 2\ H_2O \rightleftharpoons HSO_3^- + H_3O^+ \qquad [2.29]$$

además del equilibrio de reparto entre ambas fases:

$$SO_{2(gas)} \rightleftharpoons SO_{2(líquido)} \qquad [2.30]$$

El análisis del equilibrio de un sistema de este tipo se puede realizar a nivel macroscópico, atendiendo exclusivamente al SO_2 presente en la fase gaseosa y al SO_2 total de la fase líquida (suma del SO_2 libre y del bisulfito), o a nivel microscópico o molecular considerando la reacción de disociación [2.29]. El primer nivel tendría la ventaja de que el equilibrio se describiría simplemente por dos variables: presión parcial del SO_2 en la fase gaseosa, P_A en bares, y concentración molar total de SO_2

en la fase líquida, M_{ST}, determinada por análisis de la misma; sin embargo para interpretar y correlacionar los datos, es más adecuado el segundo nivel aunque requiere del conocimiento de una variable más como puede ser el pH de la disolución o su conductividad.

Dentro del primer nivel se encuentran los trabajos de Johnstone y Leppla (1934) y Rabe y Harris (1963) y en el segundo el de Morgan y Maas (1931) que utiliza como tercera variable la concentración de bisulfito determinada mediante medidas de conductividad. A partir de estos datos y con los suyos propios, Rabe y Harris (1963) proponen las ecuaciones:

$$K = \frac{a_{HSO_3^-}\ a_{H_3O^+}}{a_{SO_2}} = \exp\left[\frac{1972,5}{T} - 10,967\right] \qquad [2.31]$$

para la constante termodinámica del equilibrio de la reacción [2.29], y:

$$H = \frac{m_S}{P_A} = \exp\left[\frac{2851,1}{T} - 9,3795\right] \qquad [2.32]$$

para la constante de equilibrio de reparto [2.30], expresando la concentración de SO_2 libre, m_S, en molalidad y la presión parcial en bares.

Posteriormente, algunos autores han efectuado revisiones bibliográficas de los datos existentes proponiendo diferentes ecuaciones, así Edwards y col. (1975) determinaron las siguientes:

$$\ln K = 1958,84 - \frac{50481}{T} - 344,331\ \ln T + 0,563442\ T \qquad [2.33]$$

para la ecuación [2.29] entre 0 y 50°C, y:

$$H = \frac{m_S}{P_A} = \exp\left[\frac{32143,3}{T} - 1135,62 + 198,14 \ln T - 0,33836\ T\right] \qquad [2.34]$$

para el equilibrio [2.30] también entre 0 y 50 °C. Mientras que Astarita y col. (1983) recogen la siguiente ecuación:

$$K = \exp\left[\frac{1972,5}{T} - 10,6819\right] \qquad [2.35]$$

También cabe reseñar el valor de K = 0,0172 a 25 °C determinado por Tartar y Garretson (1941) a partir de diferencias de potencial de varias células preparadas al efecto, y a la revisión efectuada por Wilhelm y col. (1977) de la solubilidad total de SO_2 en agua a 1 atmósfera que correlacionan con la temperatura de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$R \ln x_2 = -29,885 - \frac{5709,15}{T} + 0,601884 \ln T \qquad [2.36]$$

que consideran válida entre 10 y 113 °C y donde R es la constante de los gases, cal/(mol °K), y x_2 la fracción molar del SO_2 total en la fase acuosa.

En un trabajo anterior de este Departamento sobre equilibrio de absorción de mezclas $SO_2 + N_2$ en agua, Camacho y col. (1986), se definió y correlacionó la constante del equilibrio [2.29] mediante:

$$K = \frac{10^{-2pH}}{M_{ST} - \frac{10^{-pH}}{\gamma_{\pm}}} = \exp\left[\frac{2240}{T} - 11,49\right] \qquad [2.37]$$

donde como coeficientes de actividad iónicos medios, $\gamma_{\pm}$, se utilizaron los correspondientes a disoluciones de HCl y que conduce a resultados coincidentes con los de Tartar y Garretson (1941) y Edwards y col. (1975).

También se definió y correlacionó la constante de la Ley de Henry correspondiente al equilibrio [2.30] mediante:

$$H = \frac{M_S}{P_A} = \exp\left[\frac{3055}{T} - 0{,}222\ P_A - 9{,}95\right] \qquad [2.38]$$

si se utiliza la molaridad de SO_2 libre en la fase acuosa, M_S, y

$$H = \frac{m_S}{P_A} = \exp\left[\frac{3100}{T} - 0{,}204\ P_A - 10{,}06\right] \qquad [2.39]$$

si se emplea la molalidad de SO_2 libre, m_S; y que conduce a resultados coincidentes con los de Rabe y Harris (1963) y Edwards y col. (1975), si bien estos autores no consideran la influencia de la presión parcial del SO_2 sobre la constante H.

Además, en dicho trabajo se consideró el nivel macroscópico de descripción del equilibrio de absorción de SO_2 en agua, obteniéndose la siguiente correlación:

$$P_A = 1{,}7 \cdot 10^5\ M_{ST}^{1{,}217} \exp\left[\frac{-3680}{T}\right] \qquad [2.40]$$

que ajusta aceptablemente los datos de Morgan y Maas (1931), Johnstone y Lepla (1934), Rabe y Harris (1963) y Wilhelm y col. (1977).

Con respecto a la cinética de la absorción de SO_2 en agua, hay que tener en cuenta que el pH de la fase acuosa disminuye hasta el valor correspondiente al equilibrio, por lo que se puede considerar que sólo influye la primera disociación del SO_2 y que se trata por lo tanto de un proceso de absorción con la reacción reversible [2.29], de todas formas se puede plantear las dos disociaciones y posteriormente eliminar la segunda:

$$A + 2\ H_2O \rightleftharpoons B + D \qquad [2.41]$$

$$B + H_2O \rightleftharpoons C + D \qquad [2.42]$$

donde A representa al SO_2, B al HSO_3^-, C al $SO_3^=$ y D al H_3O^+.

La constante directa de velocidad, a 20 °C, de la reacción [2.41], que corresponde a la hidrólisis del SO_2 absorbido, tiene un valor de 3,4 10^6 s^{-1} (Chang y Rochelle, 1981); y aunque no es un valor extraordinariamente elevado, con propósitos prácticos se puede considerar suficiente para admitir que se alcanzan las condiciones de reacción instantánea. La ecuación [2.42] es una reacción de transferencia de protones y tiene mucha mayor velocidad de reacción que la ecuación [2.41], por lo cual las dos reacciones pueden considerarse como instantáneas (Astarita y col., 1983).

Mediante la absorción con agua no se consigue la eliminación de SO_2 con un gasto razonable de absorbente, por lo que se pueden emplear disoluciones reguladoras que favorezcan la absorción. Así por ejemplo, una disolución reguladora de citrato desplazaría a la derecha el equilibrio [2.29] mediante las reacciones de neutralización:

$$H_nCit^{(3-n)^-} + H_3O^+ \rightleftharpoons H_{n+1}Cit^{(2-n)^-} + H_2O \qquad n = 0,\ 1\ y\ 2 \qquad [2.43]$$

de esta forma la utilización de disoluciones reguladoras permite controlar la concentración de SO_2 en el medio absorbente fijando el pH en el valor adecuado de acuerdo con la presión parcial del SO_2 en los gases a tratar, con lo que prácticamente todo el SO_2 absorbido se transforma en HSO_3^- y los iones H_3O^+ surgidos en la reacción [2.29] son casi cuantitativamente neutralizados según la reacción [2.43]. A título orientativo, Erga (1980) estima que si la presión parcial del SO_2 en la fase gaseosa fuese de 0,003 bar un pH adecuado sería 4,6 y si fuese 0,03 bar se reduciría a 3,5 con lo que en ambos casos prácticamente todo el SO_2 de la fase acuosa estaría en forma de iones HSO_3^-.

En la absorción de SO_2 mediante disoluciones reguladoras hay que tener en cuenta que por cada mol de SO_2 absorbido se produce un mol de H_3O^+ que debería ser consumido para mantener el pH, así Vasan (1975) y Rochelle y King (1979) definen la capacidad reguladora por la derivada:

$$C_R = - \frac{d[HSO_3^-]}{d(pH)} \qquad [2.44]$$

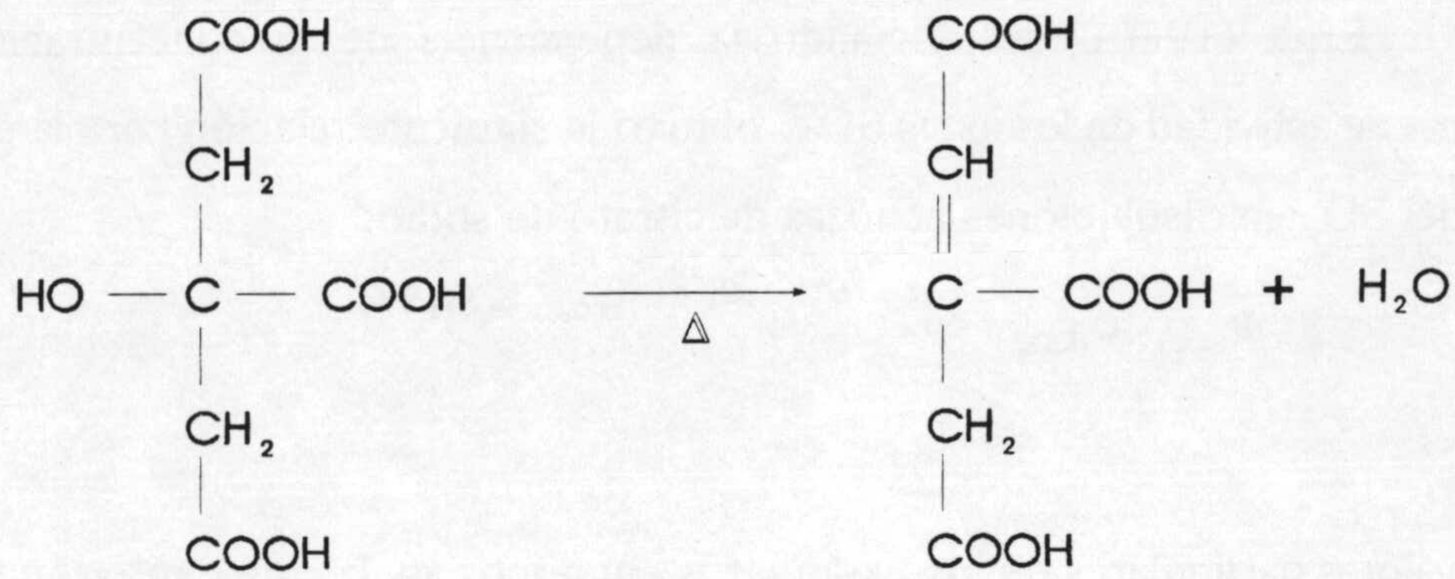
resultando, en general, que C_R es proporcional a la concentración de regulador y una función compleja de su pK_a. Así, Vasan (1975) proporciona para el citrato de sodio tribásico 0,5 M los valores de $C_R = 0,39$ para pH = 3,5 a 4 y de 0,32 para pH = 4,5. Por otra parte, Erga (1980) ha determinado por valoraciones de ácido cítrico con hidróxido sódico que la capacidad reguladora es prácticamente independiente de la temperatura y proporcional a la concentración de cítrico.

En esta línea se encuentra el método del "U.S. Bureau of Mines" (Vasan, 1975), en el que se utilizan disoluciones reguladoras de citrato de sodio tribásico. La disolución que abandona el absorbedor se pone en contacto con H_2S para convertir el SO_2 en azufre, aunque la química de esta conversión es compleja la reacción global es la de Claus:

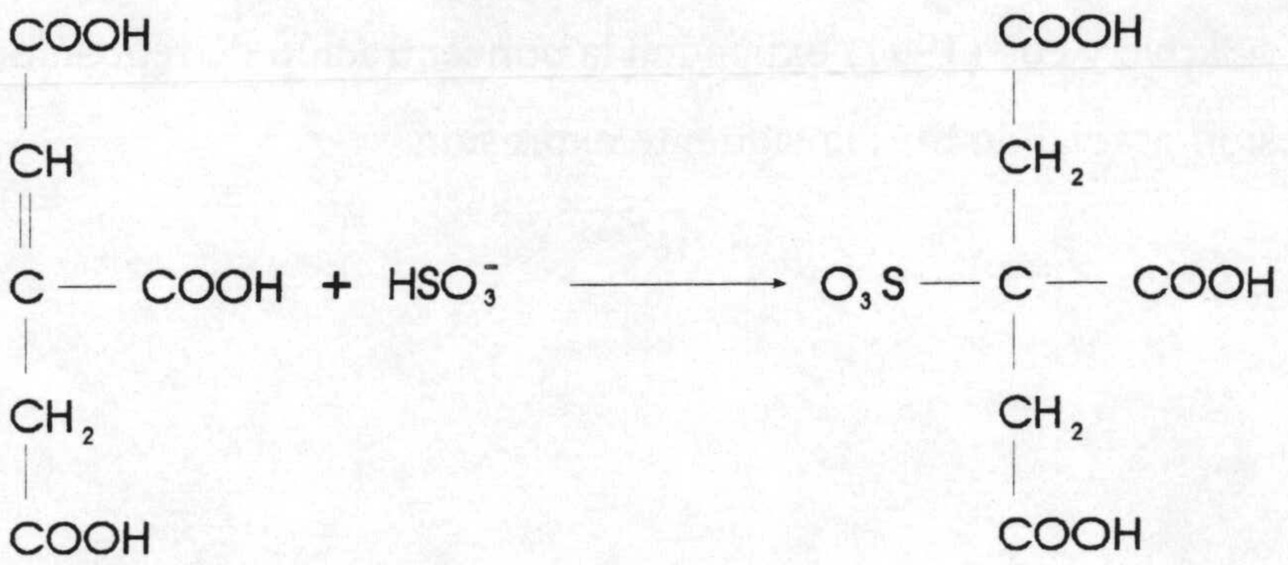
$$2\ SH_2 + SO_2 \longrightarrow 3\ S + 2\ H_2O \qquad [2.45]$$

El azufre formado se separa por flotación y el líquido se recircula al absorbedor. Alternativamente a este proceso de regeneración se ha propuesto (Erga, 1980) una desorción mediante vapor de agua, habiéndose señalado (Lien, 1983) que al operar a presión elevada se reduce de forma considerable el consumo de vapor.

En los procesos a altas temperaturas, 130 - 160 °C, se ha observado que el ácido cítrico se descompone originando ácido aconítico (Rochelle y Gibson, 1982 y Lien, 1983), que con bisulfito reacciona y da ácido sulfotricarballílico:



ácido cítrico — ácido aconítico



ácido aconítico — ácido sulfotricarballílico

El citrato de sodio tribásico puede regular el pH dentro de la zona normal de operación en los procesos de desulfuración de gases, presentando además una buena estabilidad fisica y química, no es tóxico y sus pérdidas durante el proceso no provocan contaminación, todo esto conjuntamente con su precio relativamente bajo explica que se haya utilizado a escala industrial, aunque existe un buen número de ácidos orgánicos cuyo pK_a es del orden del pH del medio durante la absorción, entre 3 y 6, que pueden formar disoluciones reguladoras con posible aplicación en la absorción de SO_2, entre ellos se encuentra el ácido acético que sería de los más económicos pero por su volatilidad ofrecería mayores pérdidas y problemas ambientales.

Erga (1980), despreciando la dependencia de la concentración del coeficiente de actividad de los iones $SO_3^=$ obtuvo la siguiente relación para la presión parcial del SO_2 en disoluciones acuosas de citrato de sodio:

$$P_{SO_2} = C_{HSO_3^-} \cdot 10^{a - (b/T) - pH_o + (C_{HSO_3^-} / \beta_o C_{H_3Cit})} \qquad [2.46]$$

con los valores particulares de los parámetros empíricos a y b, esta expresión sólo es válida para un regulador específico con valores fijos de ácido cítrico y de hidróxido sódico.

Skrbic y col. (1991) extienden la concentración de regulador obteniendo para la presión parcial de SO_2 la siguente expresión:

$$P_{SO_2} = K_o \cdot C_{HSO_3^-} \cdot 10^{C_{HSO_3^-} / \beta C_{H_3Cit} - pH_o} \qquad [2.47]$$

con

$$K_c = \frac{f_{HSO_3^-}}{H \cdot K} \qquad [2.48]$$

K y H son las constantes de equilibrio termodinámicas para las reacciones [2.29] y [2.30]. Si se desprecia la concentración de los coeficientes de actividad de los iones bisulfito se obtiene la expresión [2.46].

Al tener el SO_2 disuelto un carácter ácido se disolverá en las disoluciones acuosas alcalinas con mayor facilidad que en el agua pura. Abdulsattar y col. (1977) indican que el SO_2 es más soluble en agua de mar que en agua pura.

El método Wellman-Lord (Potter, 1974) se está aplicando en un buen número de plantas industriales de producción de ácido sulfúrico, calderas industriales y centrales de producción de energía eléctrica mediante carbón. El proceso engloba

dos etapas: una de absorción y otra de regeneración del reactivo con producción de SO_2 utilizable. En la primera los gases se ponen en contacto con una disolución acuosa de sales de sodio (Rosenberg y col., 1975), la sal más utilizada es el Na_2SO_3 y la reacción que tiene lugar es:

$$SO_2 + Na_2SO_3 + H_2O \longrightarrow 2\ NaHSO_3 \qquad [2.49]$$

la presencia de oxígeno, tanto en los gases de combustión como en la disolución, provoca la oxidación de sulfito a sulfato que, al no ser regenerable, debe ser eliminado mediante una purga de líquido, esto implica pérdidas de reactivo que hay que reponer.

En la segunda etapa se lleva a cabo una regeneración por descomposición térmica en un cristalizador-evaporador, según la reacción inversa a la [2.49], con lo que el producto sólido, Na_2SO_3, se reutiliza en el proceso. Ponder y col. (1980) no regeneran térmicamente el Na_2SO_3 utilizado en la absorción sino que lo hacen con suspensiones de cal:

$$2\ NaHSO_3 + Ca(OH)_2 \longrightarrow Na_2SO_3 + CaSO_3 + 2\ H_2O \qquad [2.50]$$

Hikita y col. (1977) estudiaron la absorción de SO_2 en disoluciones de sulfito y bisulfito sódico con y sin agentes de superficie activos, encontrando que para ambas disoluciones las velocidades de absorción con y sin agentes de superficie activos son iguales para cada sistema, lo que indica la ausencia de turbulencia interfacial apreciable.

La absorción de SO_2 en disoluciones de NaOH se estudia en el apartado 2.4. de esta Memoria.

También se han utilizado disoluciones de Na_2CO_3 para eliminar el SO_2 (Brady, 1987 y Kaplan y Maxwell, 1980) en lugares donde la abundancia de Na_2CO_3 y de terrenos para eliminar la disolución resultante han permitido una operación

económica y aceptable para el medio ambiente. Las reacciones que tienen lugar (Brady, 1987) son:

Absorción

$$2\ SO_2 + H_2O + Na_2CO_3 \longrightarrow 2\ NaHSO_3 + CO_2 \qquad [2.51]$$

$$SO_2 + Na_2CO_3 \longrightarrow Na_2SO_3 + CO_2 \qquad [2.52]$$

$$SO_2 + H_2O + Na_2SO_3 \longrightarrow 2\ NaHSO_3 \qquad [2.53]$$

Oxidación

$$2\ Na_2SO_3 + O_2 \longrightarrow 2\ Na_2SO_4 \qquad [2.54]$$

Adición química

$$Na_2CO_3 + 2\ NaHSO_3 \longrightarrow 2\ Na_2SO_3 + H_2O + CO_2 \qquad [2.55]$$

También puede regenerarse el Na_2CO_3 utilizado, mediante suspensiones de piedra caliza, cal y MgO. El sistema Kellog-Weir, Edwards y Huang (1979), pulveriza la disolución de Na_2CO_3 en una cámara, con lo cual la superficie de transferencia de materia se incrementa, las gotas formadas absorben el SO_2 y en una etapa posterior se regenera la disolución. Similar a este proceso es la alternativa teórica propuesta por Kerr (1974) en la cual la pulverización es realizada por los propios gases de combustión al hacerlos pasar por un venturi.

Igualmente, se ha comprobado, a escala de laboratorio, que el amoníaco en presencia de la cantidad necesaria de agua reacciona cuantitativamente con el SO_2 aunque estén presentes otros componentes ácidos como CO_2 y óxidos de nitrógeno, Shale y col. (1971), estos también pueden reaccionar cuando el amoníaco esté en exceso lo que permite, en combinación con la temperatura de descomposición de estos

productos, disponer de un método de absorción selectiva de óxidos de azufre y nitrógeno con regeneración del reactivo.

Las reacciones más importantes que parecen tener lugar son:

$$2\ NH_3 + H_2O + SO_3 \longrightarrow (NH_4)_2SO_4 \qquad [2.56]$$

$$NH_3 + H_2O + SO_3 \longrightarrow NH_4HSO_4 \qquad [2.57]$$

$$2\ NH_3 + H_2O + SO_2 \longrightarrow (NH_4)_2SO_3 \qquad [2.58]$$

$$NH_3 + H_2O + SO_2 \longrightarrow NH_4HSO_3 \qquad [2.59]$$

$$2\ NH_3 + H_2O + 2\ NO_2 \longrightarrow NH_4NO_3 + NH_4NO_2 \qquad [2.60]$$

$$2\ NH_3 + H_2O + CO_2 \longrightarrow (NH_4)_2CO_3 \qquad [2.61]$$

$$NH_3 + H_2O + CO_2 \longrightarrow NH_4HCO_3 \qquad [2.62]$$

La temperatura de descomposición del sulfito, nitrito y carbonato varía entre 60 y 70 °C, el bisulfito, bisulfato y nitrato a unos 150 °C y el sulfato a 235 °C, lo que permite fijar la temperatura de la etapa de regeneración.

En las plantas de producción de ácido sulfúrico (Friedman, 1982) se han utilizado disoluciones amónicas para depurar y aprovechar los gases de emisión. Después de la absorción, mediante una etapa de acidulación, se produce sulfato amónico, que tiene aplicación como fertilizante, de acuerdo con las reacciones:

$$2\ NH_4HSO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow (NH_4)_2SO_4 + 2\ SO_2 + 2\ H_2O \qquad [2.63]$$

$$(NH_4)_2SO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow (NH_4)_2SO_4 + SO_2 + H_2O \qquad [2.64]$$

En el proceso de desulfuración 101 de la compañía Chiyoda (Tamaki, 1975) el SO_2 se absorbe en una disolución de $FeSO_4$ que junto con el O_2 de los gases se transforma en $Fe_2(SO_4)_3$ el cual oxida al SO_2 entrante, los sulfatos formados son retirados del medio con piedra caliza. Las etapas son:

$$2\ FeSO_4 + SO_2 + O_2 \longrightarrow Fe_2(SO_4)_3 \qquad [2.65]$$

$$Fe_2(SO_4)_3 + SO_2 + 2\ H_2O \longrightarrow 2\ FeSO_4 + 2\ H_2SO_4 \qquad [2.66]$$

$$H_2SO_4 + CaCO_3 + H_2O \longrightarrow CaSO_4.2H_2O + CO_2 \qquad [2.67]$$

al final del proceso se obtiene ácido sulfúrico diluido y yeso.

Finalmente, otro método utilizado para eliminar conjuntamente los óxidos de nitrógeno (NO_x) y de azufre (SO_x) es el experimentado por Shikada y col. (1984), en el cual una corriente de NO, SO_2, O_2 y N_2 se hace pasar por una mezcla equimolecular de sales fundidas, NH_4HSO_4 y $NaHSO_4$, entre 130 y 220 °C con V_2O_5 como catalizador. Las reacciones que ocurren en el proceso son:

$$SO_2 + \frac{1}{2}\ O_2 \longrightarrow SO_3 \qquad [2.68]$$

$$SO_3 + NH_3 + H_2O \longrightarrow NH_4HSO_4 \qquad [2.69]$$

$$NO + NH_3 + \frac{1}{4}\ O_2 \longrightarrow N_2 + \frac{3}{2}\ H_2O \qquad [2.70]$$

2.1.3.2.-Contacto sólido-gas

En este tipo de contacto se puede incluir tanto la reacción de los componentes del flujo gaseoso con un sólido como la reacción entre componentes gaseosos actuando el sólido como catalizador.

En el primer caso se ha analizado la reactividad de distintos sólidos frente al SO_2 con vistas a la utilización en procesos de desulfuración de gases a gran escala. Así, Kocaefe y col. (1985 y 1987), Ho y col. (1986) y Hajaligol y col. (1988) estudian la absorción de SO_2 y SO_3 en partículas de MgO, ZnO y CaO afectando bastante a la difusión el tamaño de poro y la temperatura, ya que conlleva una alteración en la estructura de la partícula, y por consiguiente varía el tamaño del poro. Bruce y col. (1989) indican que las partículas de CaO derivadas de la calcinación de cal son más reactivas que las derivadas de la piedra caliza debido a las características del grano. Zarkanitis y Sotirchos (1989) indican que existe una alta dependencia, en la eliminación de SO_2 y SO_3 con piedra caliza calcinada, del tamaño de partícula, temperatura de calcinación, temperatura de adsorción y tipo de piedra caliza. Especialmente, la conversión que se obtiene después de algún tiempo de reacción disminuye con el incremento del tamaño de partícula, disminución de la temperatura de calcinación e incremento de la temperatura de adsorción. Los autores citados suponen que esto se debe al aumento de las limitaciones difusionales debido al taponamiento de los poros y la reacción sólo tiene lugar en la superficie externa de las partículas. También indican que el tamaño de poro aumenta con la temperatura de calcinación. En los estudios realizados por Marsh y Ulrichson (1985), Simons y col. (1987) y Simons (1988) los cuatro factores que más afectan a la desulfuración son: presión del SO_2, temperatura, área superficial del adsorbente y tamaño de poro. Strömberg y Karlsson (1988) hacen un estudio del tamaño de partícula y dicen que cuando éste es muy pequeño y el pH bajo se aglomeran las partículas y la eliminación del SO_2 disminuye. Shadman y Dombek (1988) mejoran la efectividad de las partículas de piedra caliza por adición de modificadores de la estructura que actúan

modificando la porosidad. Hartman (1976) indica que el proceso de limpieza de los gases de combustión con CaO seco debe constar de dos etapas, una en la cual se calcine la piedra caliza o cal y otra posterior donde se pongan en contacto los gases con las partículas adsorbentes de cal. Gottko (1984) y Dennis y Hayhurst (1986) hacen pasar los gases por un lecho fluidizado de partículas de CaO, en cambio Kaplan y Felsvang (1980) y Borgwardt y Bruce (1986) pulverizan las partículas adsorbentes en una cámara por la que se pasan los gases de combustión; Fan y col. (1984) utilizan la piedra caliza/dolomita en un reactor de transporte neumático vertical.

Kimura y Smith (1987) y Dogu y Keskin (1988) utilizan Na_2CO_3 activado por descomposición térmica de $NaHCO_3$ e indican que la reacción es muy rápida:

$$Na_2CO_3 + SO_2 \longrightarrow Na_2SO_3 + CO_2 \qquad [2.71]$$

Lee (1971), también ha comprobado que es un buen adsorbente del SO_2 la alúmina alcalinizada, $AlNa(OH)_2CO_3$, previamente transformada en un material más poroso mediante calcinación. Las reacciones que, posteriormente, tienen lugar con el dióxido de azufre son:

$$SO_2 + Na_2O \longrightarrow Na_2SO_3 \qquad [2.72]$$

$$SO_2 + \frac{1}{2} O_2 + Na_2O \longrightarrow Na_2SO_4 \qquad [2.73]$$

predominando la primera cuando el gas no contiene óxidos de nitrógeno, en caso contrario ambas se dan en extensión similar; en cualquier caso tanto el sulfito como el sulfato están presentes en los productos en una proporción que depende de la composición de los gases de combustión. La regeneración del reactivo se puede efectuar mediante reducción con CO con lo cual también se obtiene una fase gaseosa compuesta por dióxido de carbono y sulfuro de carbonilo.

El SO_2 también puede reaccionar en presencia de oxígeno con óxido cúprico soportado sobre alúmina en un lecho fijo (Groenendaal y col., 1976) para formar sulfato:

$$CuO + SO_2 + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow CuSO_4 \qquad [2.74]$$

Posteriormente, el paso de una corriente de hidrógeno por el lecho produce SO_2 recuperable y cobre elemental que se puede oxidar para regenerar el óxido cúprico de acuerdo con las reacciones:

$$CuSO_4 + 2\ H_2 \longrightarrow SO_2 + 2\ H_2O + Cu \qquad [2.75]$$

$$Cu + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow CuO \qquad [2.76]$$

Este método ha sido utilizado a escala industrial mediante varios reactores en ciclos alternos que permiten una operación continua.

En el segundo caso, sólido como catalizador, Dhupe y col. (1988) utilizan como adsorbente del SO_2 los lodos residuales de la industria de alúmina de Bayer. Estos lodos en forma de pellets y con óxidos de titanio y aluminio como estabilizantes estructurales que mantienen el tamaño de poro son muy buenos adsorbentes, baratos y además regenerables térmicamente. Su composición en peso es: Fe_2O_3 (40,92%), Al_2O_3 (21,54%), TiO_2 (13,10%), SiO_2 (8,12%), Na_2O (5,61%), CaO (1,35%).

La capacidad del carbón activo para adsorber SO_2 y catalizar en presencia de oxígeno su oxidación a SO_3 puede ser aprovechada en la desulfuración de los gases de combustión. Frente a otros catalizadores de la misma reacción, platino, V_2O_5, Cr_2O_3, Fe_2O_3 y grafito, el carbón activo reúne las mejores condiciones combinadas de disponibilidad y eficacia (Hartman y col., 1971).

Así, si los gases de combustión se hacen circular a través de un lecho fijo del adsorbente, quedan retenidos el SO_2 y el O_2 procedente del exceso de aire utilizado en la combustión, reaccionando ambos y produciendo SO_3 que también queda adsorbido (Mata y Smith, 1981; Berruti y col., 1984 y Bhaskarwar y Kumar, 1986). Por otra parte, Sada y col. (1987) indican que las condiciones óptimas de actividad del carbón activado en el proceso de oxidación se dan a pH entre 10 y 12, a pH entre 8 y 9 se forman algunos polisulfitos y hay reacciones paralelas. Las variantes de aplicación de este proceso residen en la etapa de regeneración. Una posibilidad es la regeneración térmica que provoca la desorción de todos los componentes adsorbidos, pero tienen lugar importantes pérdidas de carbón activo por dos reacciones fundamentales: con oxígeno para formar CO y con parte del SO_2 que queda sin reaccionar para formar sulfuro de carbonilo.

Otra posibilidad reside en la observación de que si el gas a tratar presenta humedad, por un lado aumenta el rendimiento de la desulfuración y, por otro, la reacción conduce a la formación de ácido sulfúrico que queda adsorbido, con lo que si el lecho se calienta después a 650 °C en atmósfera inerte se invierten todas las reacciones y se obtiene SO_2 (Bischoff y Habib, 1975).

Una alternativa que reduce las pérdidas de carbón activo es la regeneración con agua que además permite operar en continuo con un sólo lecho; para lograr una disolución significativamente concentrada en ácido sulfúrico se hace circular la corriente de agua de forma intermitente. Un problema que se presenta en esta regeneración con agua es que se ha comprobado que cuando las partículas de catalizador se encuentran mojadas aumenta tanto la resistencia a la difusión del oxígeno desde el gas al carbón que esta etapa se vuelve la cinéticamente controlante en el intervalo de operación en que el lecho se encuentra mojado; para evitar que durante estos períodos disminuya la eficacia en la desulfuración se ha propuesto (Schotte, 1976) la utilización del SO_2 en ausencia de oxígeno mediante la reacción:

$$SO_2 + I_2 + 2\ H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + 2\ HI \qquad [2.77]$$

posteriormente, cuando el carbón se va secando, la velocidad de transferencia de oxígeno aumenta lo que determina la oxidación del SO_2 y al mismo tiempo la regeneración del iodo según la reacción:

$$4\ HI + O_2 \longrightarrow 2\ I_2 + 2\ H_2O \qquad [2.78]$$

Finalmente, hay que señalar la posibilidad de utilizar el carbón activo en una suspensión acuosa lo que, además de asegurar la regeneración, evita los inconvenientes que en un lecho fijo ocasiona la disminución de tamaño que pueden experimentar las partículas del catalizador.

2.1.3.3.-Contacto sólido-líquido-gas

Este es el caso de suspensiones acuosas puestas en contacto con el gas con lo que tiene lugar la reacción, en el medio acuoso, del sólido disuelto y el anhídrido sulfuroso absorbido.

La baja eficacia del contacto sólido-gas sugiere la utilización de disoluciones de $CaCO_3$ y CaO, aunque la escasa solubilidad en agua de estos reactivos determina que haya que disponerse de ellos en forma de suspensiones, habiéndose comprobado (Uchida y col., 1978; Díaz y col., 1982 y King y Jones, 1981) que la reacción tiene lugar entre el SO_2 absorbido y el sólido disuelto con la formación, en ambos casos, de sulfito cálcico que precipita como $CaSO_3.1/2H_2O$; así mismo por oxidación del sulfito se forma sulfato y, dependiendo de la relación de concentraciones entre ambos, precipitan conjuntamente o por separado.

Debido a que se requiere que el tiempo de contacto sea relativamente corto la disolución de los reactivos puede ser una etapa que limite la absorción de SO_2, de ahí que, a veces, se procure aumentar la concentración de especies alcalinas

disueltas mediante el uso de aditivos como NH_3, Na_2CO_3 y MgO que se acumulan como sulfitos disueltos. A la salida del lavador, la suspensión pasa a un tanque donde precipitan tanto el sulfito como el sulfato cálcico, los más insolubles, (Rochelle y King, 1977 y 1978).

Este proceso ha sido aplicado en algunas plantas de producción de energía eléctrica y entre los inconvenientes que presenta se pueden citar: la corrosión que provoca el operar en vía húmeda, la erosión del equipo ocasionada por los sólidos en suspensión y las obstrucciones por precipitación de yeso en el lavador, de difícil solución; si bien se ha propuesto (Slack, 1976) minimizarlas operando con grandes caudales de líquido y forzando la oxidación de sulfito a sulfato de forma que existan en la suspensión suficientes cristales de $CaSO_4.2H_2O$ que promuevan sobre sí la cristalización y finalmente, como en todos los procesos que se realizan por vía húmeda, se presenta un consumo adicional de energía al tener que recalentar los gases antes de que sean expulsados a la atmósfera (Rosenberg y Choi, 1980). A pesar de todo ello, y debido a la fácil disponibilidad de los reactivos a bajo precio, es uno de los métodos más desarrollados actualmente.

La absorción de SO_2 en suspensiones acuosas de $CaCO_3$ se desarrolla más detalladamente en el apartado 2.3 de esta Memoria.

Otro producto utilizado industrialmente en suspensión es el óxido de magnesio (Shah, 1971; Shah y Quiqley, 1972 y Sada y col., 1977) que determina la siguiente reacción global:

$$MgO + SO_2 + 6\ H_2O \longrightarrow MgSO_3.6H_2O \qquad [2.79]$$

Además, se forma sulfato de magnesio que precipita conjuntamente con el sulfito, por centrifugación se separan los sólidos y se secan hasta eliminar la humedad, posteriormente se calcinan con lo que se regenera el reactivo y se obtiene SO_2 aprovechable (Koehler, 1974 y 1975; Murawczyk y Mackenzie, 1984 y Hartman

y col., 1988); en esta etapa se requiere un agente reductor, como puede ser carbón, para reducir al sulfato. Entre las ventajas de la magnesia frente a la piedra caliza destacan que requiere menos etapas de proceso, reduce el tamaño del limpiador y los fangos se manejan mejor (Egan y Felker, 1986).

Una suspensión que suele ser bastante utilizada es la mezcla de sales de magnesio y piedra caliza pues a la facilidad de absorción que tiene el Mg^{2+} se le une que se regenera por precipitación del $CaSO_3$. Así, McMichael y col. (1976), Sada y col. (1981 y 1983) y Selmeczi y Stewart (1978) utilizan $Mg(OH)_2$ más $CaCO_3$ o $Ca(OH)_2$ e indican que a mayor pH mayor concentración de $Mg(OH)_2$ y a mayor presión parcial del SO_2 en los gases mayor será la absorción de este:

$$SO_2 + Mg(OH)_2 \longrightarrow MgSO_3 + H_2O \qquad [2.80]$$

$$MgSO_3 + CaCO_3 + H_2O \longrightarrow CaSO_3 + Mg(OH)_2 + CO_2 \qquad [2.81]$$

El proceso Kellog/Weir no utiliza el hidróxido de magnesio como absorbente sino que emplea el sulfito de magnesio, el cual también se regenera por reacción con la piedra caliza (Raymond y Sliger, 1978):

$$SO_2 + H_2O + MgSO_3 \longrightarrow Mg(HSO_3)_2 \qquad [2.82]$$

$$Mg(HSO_3)_2 + CaCO_3 \longrightarrow MgSO_3 + CaSO_3 + CO_2 + H_2O \qquad [2.83]$$

Aparte de estos procesos muy conocidos y bastante utilizados Gavalas y col. (1987) absorben el SO_2 con sales de Na y Li soportadas en α-alúmina, reactivo que es un buen absorbente y puede ser regenerado por reducción con CO entre 700 y 800 °C.

Hartman y col. (1982) utilizan los residuos calcáreos de las plantas de producción de azúcar y acetileno, indicando que son cinco veces más reactivos que la piedra caliza y tienen una mayor conversión. Las composiciones de ambos residuos

son similares y en su mayor parte son mezclas de $CaCO_3$ o $Ca(OH)_2$ con óxidos de Mg, Fe y Al.

Hollinden y Massey (1979) utilizan como absorbente una suspensión de sulfato de aluminio básico, por aireación oxida al sulfito y regenera el absorbente por tratamiento con piedra caliza y posterior precipitación de yeso.

Raghunathan y Fan (1993) utilizan CaO como absorbente en el control de la emisión de SO_2. Este reactivo se obtiene por descomposición térmica de $CaCO_3$ o $Ca(OH)_2$ a altas temperaturas produciendo CaO altamente poroso y reactivo. Durante la conversión del CaO en $CaSO_4$, los poros de las partículas de CaO empiezan a ser obturados debido al aumento de volumen del sólido por la reacción, provocando que esta continúe por difusión a través de la película del sulfato producido lo que lleva a una mayor resistencia en la reacción de sulfatación. El mecanismo de transporte de los reactivos depende bastante de la estructura cristalina y de la naturaleza iónica de la película que forma el producto. La reacción ocurre por difusión de los iones Ca^{2+} a través de la película. En la interfase $CaSO_4$/gas, los iones Ca^{2+} reaccionan con el gas para formar $CaSO_4$, lo que requiere además la migración de O^{2-} a la misma vez que los iones Ca^{2+}. La reacción se produce con una velocidad limitada por el transporte de Ca^{2+} y O^{2-}. La reacción de formación del $CaSO_4$ en la interfase gas-sólido es:

$$Ca^{2+} + O^{2-} + SO_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \rightleftharpoons CaSO_{4(s)} \qquad [2.84]$$

Ruhland y col. (1991) estudian la cinética de absorción de SO_2 en suspensiones de hidróxido cálcico. La desulfuración se realiza en un absorbedor tipo spray caracterizado por la dispersión de la suspensión en una corriente gaseosa. La absorción de SO_2 está caracterizada por la combinación de las siguientes etapas parciales que ocurren simultánea y sucesivamente:

(1) transferencia de materia en la fase gaseosa a la interfase de las gotas,

(2) transferencia de materia en el sistema de dos fases de las partículas (gotas) de la suspensión,

(3) reacciones de hidratación del SO_2 en la fase acuosa,

(4) formación de sulfito cálcico combinado con precipitación como fase sólida,

(5) disolución del $Ca(OH)_2$ y

(6) oxidación del sulfito a sulfato junto con transferencia de oxígeno desde la fase gaseosa a la líquida.

Bajo las condiciones de desulfuración húmeda de corrientes gaseosas (corriente gaseosa saturada con vapor de agua) los efectos de las entalpías de disolución y reacción pueden ser despreciadas debido a la pequeña cantidad de materia transferida comparada con la velocidad de flujo de las corrientes de suspensión y gas. Debido a la gran turbulencia tampoco se consideran perfiles de temperatura. El coeficiente de difusión del H^+ es muy grande comparado con el del SO_2 ($D_{H^+}/D_{SO2} \approx 6$) y por la movilidad de los sólidos en el líquido, se mantiene un valor de pH constante.

Cunill y col. (1991) estudian cinco tipos diferentes de hidróxido de calcio en un reactor de lecho fijo para la eliminación de SO_2. La mayor eliminación de SO_2 se alcanza cuando los sólidos empleados tienen una elevada área superficial. En este caso, todos los hidróxidos son de pureza similar por lo que el área superficial es un parámetro importante en la reactividad del $Ca(OH)_2$ sobre el SO_2. Hay también un fuerte aumento en el porcentaje de SO_2 capturado cuando los sólidos son hidratados antes de la desulfuración. También se estudia la influencia de distintos aditivos (cenizas volantes, NaOH, NaCl y $CaCl_2$). Estos aditivos realizan una o dos funciones dependiendo de su naturaleza:

a.- Aumentan la reactividad del $Ca(OH)_2$ sobre el SO_2.

b.- Actúan como adsorbentes del SO_2.

Las cenizas volantes pueden ser consideradas como inertes en la eliminación de SO_2. La absorción disminuye a medida que se aumenta el porcentaje en peso de cenizas volantes siendo más notable cuando la mezcla no está hidratada. El carácter básico e higróscopico del NaOH son variables que mejoran la captura del SO_2 por el $Ca(OH)_2$. La basicidad aumenta la neutralización del SO_2 en la fase gaseosa y el carácter higróscopico (delicuescencia) modifica el contenido de humedad del $Ca(OH)_2$ aumentando su cantidad de agua y por tanto la disolución del SO_2. El NaCl aumenta la captura del SO_2 por el $Ca(OH)_2$ sólo por su carácter delicuescente.

El $CaCl_2$ tiene también un efecto positivo sobre la desulfuración. Anteriormente, Ruiz-Alsop y Rochelle (1986) estudiaron tres grupos diferentes de aditivos:

- ácidos reguladores (adípico y glicólico)
- compuestos orgánicos delicuescentes como el etilen glicol (EG), trietilen glicol (TEG) y monoetanolamina (MEA)
- compuestos inorgánicos delicuescentes: Na_2SO_4, Na_2SO_3, $CaCl_2$, NaCl, $Ca(NO_3)_2$, $Co(NO_3)_2$, $NaNO_3$, $NaNO_2$, $BaCl_2$, $Na_2S_2O_3$, KCl, NaBr, LiCl;

encontrando que las sales inorgánicas delicuescentes solamente actuaban aumentando la reactividad del $Ca(OH)_2$ debido a la presencia de mayor cantidad de agua sobre la superficie del adsorbente lo que es una variable importante en la captura del SO_2. Consecuentemente, las sustancias que modifican el contenido de humedad de los sólidos de $Ca(OH)_2$ en equilibrio con la fase gaseosa, de determinada humedad relativa, cambian la reactividad del $Ca(OH)_2$ sobre el SO_2.

Algunos aditivos como NaOH, $NaHCO_3$ y Na_2CO_3 poseen propiedades delicuescentes pero también actúan como co-adsorbentes respecto al SO_2. El NaOH aumenta la eliminación de SO_2 y la utilización del $Ca(OH)_2$ realizando las dos funciones indicadas anteriormente.

Todos estos resultados indican que existen tres factores importantes que actúan aumentando la eliminación de SO_2, el área superficial, basicidad y delicuescencia, siendo este último el de mayor influencia.

2.2.- ABSORCIÓN SIMULTÁNEA DE SO_2 Y O_2 CON REACCIÓN QUÍMICA

La oxidación del SO_2 catalizada por iones de metales de transición presenta un gran interés para el control de la contaminación medioambiental producida por este gas, obtenido por combustión del azufre de los combustibles.

$$HSO_3^-,\ SO_3^= + \frac{1}{2}\ O_2 \xrightarrow{\text{catal.}} HSO_4^-,\ SO_4^= \qquad [2.85]$$

La reacción de oxidación, que ocurre en las gotas de agua en la atmósfera y en las películas acuosas en las superficies metálicas, puede ser catalizada por sales de metales de transición o por reactivos oxidantes tales como el ozono, por lo que está siendo muy estudiada dada su importancia en la desulfuración de los gases de combustión (Linek y Vacek, 1981). Se está investigando la cinética de dicha reacción para poder acelerarla y así obtener, junto con caliza y/o piedra caliza, yeso como producto utilizable. Un exponente importante es el proceso de desulfuración 101 (Tamaki, 1975), comentado en el apartado de desulfuración de los gases por contacto líquido-gas. Pasiuk-Bronikowska y Rudzinski (1991) indican la importancia de la elección de un catalizador adecuado para la autoxidación, siendo necesario un estudio del cambio de acidez a lo largo de la difusión de los gases absorbidos. Por otra parte, la oxidación del H_2SO_3 también se intenta retardar con inhibidores al objeto de que no ocurran precipitaciones de yeso en los aparatos limpiadores.

Aunque la reacción de oxidación está siendo muy investigada, los resultados experimentales son contradictorios, lo que hace pensar en un mecanismo de reacción muy complejo que da lugar a múltiples órdenes para cada componente de la reacción.

Pasiuk-Bronikowska y col. (1991) estudian los mecanismos relativos a la autoxidación de S^{IV} con oxígeno molecular.

Aunque la estequiometría de la oxidación del S^{IV} con oxígeno molecular se puede expresar por la reacción simple [2.85], ella, por sí sola, es altamente compleja. Actualmente se acepta que dicha reacción procede por un mecanismo en cadena de radicales libres.

Una reacción en cadena tiene una serie de comportamientos característicos:

(i) está compuesta por una sucesión de etapas elementales en las que los centros activos (transportadores de la cadena) son producidos y regenerados para convertir un sustrato (propagación de la cadena) y destruidos ocasionalmente (terminación de la cadena);

(ii) la generación de los centros activos es debida a intervención externa, por transferencia de electrones por iones de metales de transición (como Fe, Mn, Co, Cu) o sus complejos, descomposición de hidroperóxidos, fotoionización o radiaciones ionizantes (iniciación de la cadena);

(iii) las concentraciones de los centros activos son despreciables en comparación con las de los sustratos y productos;

(iv) las sustancias extrañas a nivel de trazas pueden causar una clara disminución en la velocidad de reacción de la cadena.

Existe bastante similitud entre la oxidación acuosa del S^{IV} y la autoxidación de compuestos orgánicos, así, Bäckström (1934) sugiere para la oxidación de sulfitos catalizada por cobre una secuencia similar a la de la autoxidación de aldehidos:

$$Cu^{2+} + SO_3^{2-} \rightleftharpoons Cu^{+} + SO_3^{\cdot -} \qquad [2.86a]$$

$$SO_3^{\cdot -} + O_2 \rightleftharpoons SO_5^{\cdot -} \qquad [2.86b]$$

$$SO_5^{\cdot -} + HSO_3^{-} \rightleftharpoons HSO_5^{-} + SO_3^{\cdot -} \qquad [2.86c]$$

$$HSO_5^- + SO_3^{2-} \rightleftharpoons HSO_4^- + SO_4^{2-} \qquad [2.86d]$$

En este mecanismo los portadores de la cadena son iones radicales de compuestos de oxo-azufre. La formación del anión radical sulfito por reducción por un electrón de un ion metálico de transición, por ejemplo:

$$Ce^{4+} + HSO_3^- \longrightarrow Ce^{3+} + SO_3^{\cdot-} + H^+ \qquad [2.87]$$

fue comprobada experimentalmente por medidas de ESR acopladas con técnicas de flujo de mezcla rápida. Información, sobre ambos radicales, $SO_3^{\cdot-}$ y $SO_5^{\cdot-}$, fue obtenida por fotolisis flash y radiolisis de pulsos de distintas especies iónicas de oxo-azufre.

Por otra parte, estas investigaciones indicaron la importancia de otros radicales en la oxidación del S^{IV}; en particular, el radical $SO_4^{\cdot-}$, se supone que toma parte en la cadena de propagación. Hayon y col. (1972) proponen las siguiente modificación al mecanismo de Bäckström:

$$SO_5^{\cdot-} + SO_3^{2-} \longrightarrow SO_4^{\cdot-} + SO_4^{2-} \qquad [2.88a]$$

$$SO_4^{\cdot-} + SO_3^{2-} \longrightarrow SO_4^{2-} + SO_3^{\cdot-} \qquad [2.88b]$$

Algunas de estas especies se pueden encontrar en sus formas ácidas, aunque este punto no está del todo resuelto.

Otra secuencia de las etapas de autoxidación del S^{IV} fue dada por Haber (1931) y Bretsznajder (1955), los cuales suponen que la reacción también procede vía radicales hidroxilo:

$$HSO_3^{\cdot} + O_2 \rightleftharpoons HSO_5^{\cdot} \qquad [2.89a]$$

$$HSO_5^{\cdot} + SO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2\ SO_4^{2-} + 2\ H^+ + OH^{\cdot} \qquad [2.89b]$$

$$OH^{\cdot} + SO_3^{2-} + H^+ \rightleftharpoons OH^- + HSO_3^{\cdot} \qquad [2.89c]$$

La aparición de estos dos tipos diferentes de portadores de cadena, iones oxo-azufre y oxo-hidroxilo, en la autoxidación de sulfitos fue confirmada por Schmidkunz (1976 y 1978), aplicando técnicas de ESR y quimioluminiscencia. Estos autores proponen dos mecanismos de cadena:

$$[Me^{n+}(SO_3)_3]^{(6-n)-} + O_2 \longrightarrow [Me^{n+}(SO_3)_3]^{(5-n)-} + O_2^{\cdot -} \qquad [2.90a]$$

$$O_2^{\cdot -} + H^+ \longrightarrow {}^{\cdot}O_2H \qquad [2.90b]$$

$$[Me^{n+}(SO_3)_3]^{(5-n)-} + SO_3^{2-} \longrightarrow [Me^{n+}(SO_3)_3]^{(6-n)-} + SO_3^{\cdot -} \qquad [2.90c]$$

cadena $SO_3^{\cdot -}$

$$SO_3^{\cdot -} + O_2 \longrightarrow SO_5^{\cdot -} \qquad [2.90d]$$

$$SO_5^{\cdot -} + SO_3^{2} \longrightarrow SO_4^{2-} + SO_4^{\cdot -} \qquad [2.90e]$$

$$SO_4^{\cdot -} + SO_3^{2-} \longrightarrow SO_4^{2-} + SO_3^{\cdot -} \qquad [2.90f]$$

cadena ${}^{\cdot}O_2H$

$${}^{\cdot}O_2H + SO_3^{2-} \longrightarrow SO_4^{2-} + {}^{\cdot}OH \qquad [2.90g]$$

$${}^{\cdot}OH + SO_3^{2-} \longrightarrow SO_4^{2-} + H^{\cdot} \qquad [2.90h]$$

$$H^{\cdot} + O_2 \longrightarrow {}^{\cdot}O_2H \qquad [2.90i]$$

Los aspectos mecanísticos de esta reacción son materia de discusión. Actualmente, se conoce mejor el mecanismo de absorción de gases por el estudio de la cinética de oxidación del S^{IV} en reactores gas-líquido en régimen de reacción rápida. Así, durante las etapas en las que no hay consumo de oxígeno y que son demasiado lentas para que tengan lugar en una extensión apreciable en la película, la

reacción ocurriría en el seno de la fase líquida. Para las etapas importantes en la película, por ejemplo, aquellas en las que hay un consumo de oxígeno, se pueden obtener conclusiones de las ecuaciones de velocidad para la absorción de oxígeno.

Estos estudios llevaron a proponer (Pasiuk-Bronikowska y col., 1991) un mecanismo generalizado consistente con la mayoría de los aspectos de la oxidación del S^{IV} catalizada por iones de metales de transición:

Iniciación reversible

$$Me^{(n+1)+} + HSO_3^- \rightleftharpoons Me^{n+} + HSO_3^{\cdot} \qquad [2.91a]$$

Propagación

$$\text{Primera etapa:} \quad HSO_3^{\cdot} + O_2 \longrightarrow HSO_5^{\cdot} \qquad [2.91b]$$

$$\text{Segunda etapa:} \quad HSO_5^{\cdot} + HSO_3^- \longrightarrow HSO_5^- + HSO_3^{\cdot} \qquad [2.91c]$$

Formación del producto principal

$$HSO_5^- + HSO_3^- \longrightarrow 2\ HSO_4^- \qquad [2.91d]$$

Terminación

$$HSO_5^{\cdot} + HSO_3^{\cdot} \longrightarrow \text{Productos inactivos} \qquad [2.91e]$$

$$2\ HSO_5^{\cdot} \longrightarrow \text{Productos inactivos} \qquad [2.91f]$$

$$HSO_5^{\cdot}, HSO_3^{\cdot} + \text{pared} \longrightarrow \text{Productos inactivos} \qquad [2.91g]$$

$$2\ HSO_3^{\cdot} \longrightarrow S_2O_6^{2-} + 2\ H^+ \qquad [2.91h]$$

mecanismo generalizado que verifica el propuesto por Bäckström (1934) y lo completa con iniciación reversible.

La iniciación es debida a la reducción, por un electrón, de un metal de transición. El intermedio generado, $HSO_3^{\cdot}$ (o $SO_3^{\cdot -}$), es altamente reactivo, pudiendo atacar una molécula de oxígeno para formar un radical de tipo peróxido, reacción [2.91b], capaz de oxidar el S^{IV} a S^{VI}. Todo el mecanismo puede bloquearse con cationes de menor valencia. La iniciación reversible propuesta se explica, por ejemplo, por la dependencia del pH, en la conversión catalizador-inhibidor, del manganeso en disoluciones de sulfito fuertemente alcalinas (Lim y Hamrick, 1984). Y también explica algunas peculiaridades cinéticas observadas en la autoxidación del S^{IV} bajo condiciones heterogéneas (Pasiuk-Bronikouska y col., 1989).

Otro modo de transferencia de electrones puede ser por absorción de fotones (Hayon y col., 1972):

$$SO_3^{2-} + h\upsilon \longrightarrow SO_3^{\cdot -} + e_{aq}^{-} \qquad [2.92]$$

En las reacciones [2.91a-h], las especies oxo-azufre, están escritas en sus formas ácidas, en contraste con las ecuaciones [2.86a-d] ya que no hay una indicación clara en la bibliografía de si es el SO_3^{2-} o HSO_3^{-} el reactivo en las etapas de reacción, pero como las concentraciones de estos iones son mutuamente dependientes de acuerdo al equilibrio ácido-base establecido instantáneamente, la identificación de la forma exacta del reactivo no tiene la menor importancia.

Las consecuencias de un mecanismo en cadena de radicales para la oxidación medioambiental del SO_2 (Pasiuk-Bronikowska y col., 1991) son:

(i) la autoxidación del SO_2 acuoso tiene lugar en las gotas de agua suspendidas en el aire o en depósitos abiertos de agua, iniciada por compuestos metálicos de transición a nivel de trazas en las formas sulfatos, cloruros, óxidos, etc; por contaminantes de tipo peróxido, o ser fotoionizado;

(ii) los reactivos intermedios oxo-azufre generados en el transcurso de la autoxidación pueden reaccionar con otros contaminantes causando de este

modo su modificación, procesos no necesariamente deseados medioambientalmente;

(iii) la captura de los intermedios por otros contaminantes puede romper la secuencia de la cadena de autoxidación y evitar, de este modo, la deseada oxidación, en algunos procesos de desulfuración, de los inestables y nocivos compuestos de S^{IV} en compuestos de S^{VI} estables y más seguros. Esto ocurre, por ejemplo, en la desulfuración de humos contaminados con inhibidores de la autoxidación como los derivados fenólicos.

Aunque la etapa de iniciación puede llevar a la formación de radicales libres por vía térmica, fotoquímica, radiolítica o química, todas las iniciaciones tienen la característica común de que el agente iniciador es consumido en esta etapa. De este modo, un iniciador debe encontrarse en exceso o continuamente suministrado a la cadena de reacción, de lo contrario, ésta se rompería finalmente. El iniciador también puede producirse *in situ*.

Los iniciadores más comunes de la autoxidación del S^{IV} son los cationes metálicos de transición de mayores valencias: Fe (III), Mn (III) y Co (III). Otros iniciadores de este tipo son: Cu (II), V (V) y Ce (IV).

Estos iones metálicos pueden ser introducidos al sistema reaccionante desde el exterior o ser producidos en el sistema por cationes metálicos de menor valencia, siendo esta última la práctica más usual cuando $FeSO_4$, $MnSO_4$, $CoSO_4$ o $CuSO_4$ son utilizados como catalizadores en la autoxidación. Existe una situación semejante cuando se utilizan como catalizadores complejos orgánicos de metales de transición como metaloftalocianina, metaloporfirina o metalotetraciclina.

La reoxidación de cada iniciador puede realizarse por oxígeno molecular, radicales en las cadenas u otros iones metálicos presentes en la disolución reaccionante.

UNIVERSIDAD DE GRANADA
17 JUL. 1997
COMISION DE DOCTORADO

El mecanismo de reoxidación con oxígeno molecular se realiza con una alta especificidad y con caminos complejos en las etapas de reacción empleando las especies hidrolíticas y los oxianiones de S^{IV} como sus ligandos.

Los cationes metálicos de transición son formados en disoluciones acuosas por disociación de sus sales:

$$Me_zL_n \rightleftharpoons z\ Me^{n+} + n\ L^{z-} \qquad [2.93]$$

bajo reacciones reversibles con agua:

$$x\ Me^{n+} + y\ H_2O + a\ L^{z-} \rightleftharpoons Me_x(OH)_yL_a^{(xn-y-az)+} + y\ H^+ \qquad [2.94]$$

donde L^{z-} comúnmente es HSO_4^-, SO_4^{2-}, Cl^-, HSO_3^- o SO_3^{2-}.

Los complejos hidróxido resultantes son activos para posteriores transformaciones en presencia de oxígeno, particularmente mononuclear (x = 1) y binuclear (x = 2).

Las etapas directamente relevantes en la regeneración de los iniciadores metálicos de transición (Pasiuk-Bronikowska y col., 1991) son:

Hidrólisis primaria

$$Me^{n+} + H_2O \rightleftharpoons MeOH^{(n-1)+} + H^+ \qquad [2.95a]$$

Dimerización por olación

$$2\ MeOH^{(n-1)+} \rightleftharpoons MeOMe^{(2n-2)+} + H_2O \qquad [2.95b]$$

Protonación

$$MeOMe^{(2n-2)+} + 2\ H^+ \longrightarrow MeH_2OMe^{2n+} \qquad [2.95c]$$

Complejación

$$MeH_2OMe^{2n+} + L^{z-} \longrightarrow MeH_2OMeL^{(2n-z)+} \qquad [2.95d]$$

Formación de aducto

$$MeH_2OMeL^{(2n-z)+} + O_2 \longrightarrow MeH_2OMeLO_2^{(2n-z)+} \qquad [2.95e]$$

Descomposición de aducto

$$MeH_2OMeLO_2^{(2n-z)+} + H_2O \longrightarrow 2\ Me(OH)^{n+} + H_2O_2 + L^{z-} \qquad [2.95f]$$

Polimerización

$$MeH_2OMeLO_2^{(2n-z)+} + 2\ Me^{n+} \longrightarrow \text{Fomas poliméricas inactivas} \qquad [2.95g]$$

Además Schmidkunz (1976 y 1978) supone que la descomposición del H_2O_2 producida en la etapa [2.95f] puede conducir a la propagación de la cadena con transportadores oxo-hidrógenos, ecuaciones [2.90g-i].

La complejación de las especies metálicas de transición transcurre en alguna de estas etapas, aunque el papel jugado en la reoxidación por los ligandos no está aún completamente resuelto. Por ello, para simplificar, los ligandos son omitidos en el mecanismo excepto cuando se puede comprobar que la adición de ligando [2.95d] puede ser importante en la cinética. Esto ocurre en la autoxidación del S^{IV} catalizada con hierro con el ion HSO_3^- como ligando.

En el caso de disoluciones ácidas y neutras de percloratos de metales de transición se supone la existencia del dímero MeH_2OMe^{2n+}, mientras que para otras sales de estos metales (por ejemplo sulfatos, haluros, fosfatos) se supone el dominio de complejos dinucleares anión-metal de transición.

La importancia de la hidrólisis en el mecanismo de regeneración del iniciador metálico es también estudiada considerando la influencia del pH sobre la actividad de la catálisis de autoxidación del S^{IV}. En disoluciones alcalinas, cuando el siguiente equilibrio empieza a ser importante:

$$MeOH^{(n-1)+} + H_2O \rightleftharpoons Me(OH)_2^{(n-2)+} + H^+ \qquad [2.96]$$

la concentración de $MeOH^{(n-1)+}$, que inicialmente aumenta con la alcalinidad, disminuye hasta mostrar un máximo en un valor de pH que corresponde exactamente con la actividad catalítica máxima. Para $CoSO_4$ la máxima actividad es a pH 9,0 (31 °C) o 9,5 (20 °C) (Pasiuk-Bronikowska y Sokolowski, 1988).

En disoluciones ácidas el balance de transferencia de protones es insensible a los cambios en los valores del pH debido a la reoxidación del ion metálico.

La iniciación reversible [2.114a] es un ejemplo de reoxidación del ion metálico por radicales. Las especies del tipo peróxido, como $HSO_5^{\cdot}$ o HSO_5^- son también activas con respecto a los iones metálicos de transición:

$$Me^{n+} + HSO_5^{\cdot} \longrightarrow Me^{(n+1)+} + HSO_5^- \qquad [2.97]$$

$$2\ Me^{n+} + HSO_5^- + 2\ H^+ \longrightarrow 2\ Me^{(n+1)+} + HSO_4^- + H_2O \qquad [2.98]$$

En los sistemas de reacción en cadena está establecido que una secuencia de etapas elementales de reacción engloba reactivos intermedios a muy bajas concentraciones. La adición de otras sustancias (que no aparecen en la estequiometría de la reacción global) al sistema puede interferir drásticamente con las etapas causando una disminución de la velocidad de la reacción global, a veces en algunos órdenes de magnitud.

Dependiendo de la naturaleza de estas sustancias sus efectos de inhibición son debidos a diferentes mecanismos:

1.- Quelación o complejación de un metal de transición catalizador. Esto produce una destrucción del dímero metálico de menor valencia, la clave intermedia en la regeneración autoxidativa de un iniciador metálico de transición, por desplazamiento de ligandos. La quelación de iones metálicos de menor valencia afecta la iniciación reversible [ec. 2.91a]. Además los iones metálicos de mayor valencia son eliminados del sistema reaccionante por lo que la cadena de iniciación empieza a ser suprimida.

2.- Intervención de un metal de transición, en su estado de menor valencia, en la cadena de terminación. Esto sucede por transformación de radicales activos o iones radicales en especies inactivas.

3.- Scavenging de especies radicales por antioxidantes. En este caso, la interferencia tiene lugar en una o más etapas de la cadena de propagación.

Durante el curso de la autoxidación de S^{IV} los inhibidores son por sí mismos alterados, causando distintos períodos de inducción, rompiendo completamente una cadena o solamente disminuyendo la velocidad de reacción. Es importante indicar que algunos inhibidores son efectivos incluso a nivel de trazas.

La autoxidación del S^{IV} es una reacción que puede produce su propio inhibidor y, además, es susceptible de inhibirse con su propio sustrato o catalizador. Los siguientes casos son de particular importancia:

(i) autoinhibición por ácido sulfúrico;

(ii) inhibición debida a complejación de cationes metálicos de baja valencia por oxoaniones de S^{IV};

(iii) inhibición por formación de especies metálicas poliméricas que incluyen cationes metálicos de menor y mayor valencia;

(iv) inhibición por iones metálicos de baja valencia recogiendo radicales (iniciación reversible).

Las correspondientes reacciones vienen dadas en la tabla 2.1. Todas ellas son debidas a la naturaleza inestable de los metales de transición en disoluciones acuosas. Es bien conocido que todos estos metales pueden dar varios aniones o pares iónicos. Esto puede llevar a la destrucción de otros complejos por desplazamiento de agua o más ligandos lábiles.

Tabla 2.1 Inhibición por especies activas envueltas en la oxidación de S^{IV}

Inhibidor	Reacción	Referencia
H_2SO_4	$H_2SO_4 \rightleftharpoons HSO_4^- + H^+$ $MeH_2OMeO_2^{2n+} + 2HSO_4^- + O_2 \rightarrow$ $\rightarrow 2Me(H_2O)_5(HSO_4)^{(n+1)+}$	Pasiuk-Bronikowska y col. (1988)
$SO_2.H_2O$	$SO_2.H_2O \rightleftharpoons HSO_3^- + H^+$ $Me^{n+} + xHSO_3^- \rightarrow Me(HSO_3)_x^{(n-x)+}$	Pasiuk-Bronikowska y col. (1988) y Pasik-Bronikowska y Ziajka (1989)
Me_zL_n	$Me_zL_n \rightleftharpoons zMe^{n+} + nL^{z-}$ $MeH_2OMeO_2^{2n+} + 2Me^{n+} \rightarrow$ formas poliméricas inactivas	Pasiuk-Bronikowska y Bronikowski y Pasiuk-Bronikowska y Ziajka (1989)
Me_zL_n	$Me_zL_n \rightleftharpoons zMe^{n+} + nL^{z-}$ $Me^{n+} + HSO_3^{\cdot} \rightarrow Me^{(n+1)+} + HSO_3^-$	Pasiuk-Bronikowska y Bronikowski (1989) y Lim y Hamrick (1984)

El ejemplo más espectacular es el de la autoxidación de S^{IV} catalizada con $MnSO_4$. La inhibición por iniciación reversible del manganeso es observada en condiciones alcalinas, aunque otras reacciones de inhibición son evidentes en disoluciones ácidas.

Donde más discrepancia existe entre los diversos autores es en el orden de reacción con respecto al oxígeno. Sin embargo, en el trabajo de Alper y Abu-Sharkh (1988) se pone de manifiesto que el orden de reacción respecto al oxígeno

depende claramente de su concentración en la interfase, de manera que para valores altos el orden es 1 y para valores bajos el orden es 2. En este sentido se puede decir que la mayor parte de los trabajos publicados en los que la fase gaseosa es oxígeno puro a presión atmosférica proponen orden 1 con respecto al oxígeno. También indica que la velocidad de agitación no influye en la velocidad de reacción.

Respecto al sulfito, la mayoría de los autores también están de acuerdo en que, por encima de un determinado valor, la reacción es de orden cero con respecto a este reactivo. En estas circunstancias la reacción tiene lugar en el régimen de reacción rápida con perfil plano de la concentración de sulfito en las proximidades de la interfase, y aunque la concentración de sulfito disminuya en la interfase mientras se mantenga por encima del valor crítico, a partir del cual el orden es cero con respecto al sulfito, no influirá en la velocidad de absorción (Pasiuk Bronikowska y Bronikowski, 1981; Pasiuk Bronikowska y Ziajka, 1985; y Ulrich y col., 1986).

Bengtsson y Bjerle (1975) estudian la oxidación catalítica del sulfito en disoluciones acuosas diluidas utilizando $CoSO_4$ como catalizador. La velocidad de oxidación del sulfito fue de orden cero respecto al oxígeno, 1,5 respecto al sulfito y una dependencia de la raíz cuadrada de la concentración del catalizador. También indican que no existe diferencia entre los experimentos realizados bajo condiciones homogéneas y heterogéneas respecto de los órdenes de reacción, aunque sí respecto de la constante de velocidad que es del orden de una unidad de magnitud mayor bajo condiciones homogéneas, lo que puede ser debido a un período de inducción de la reacción. Astarita y col. (1964) indican que el orden de reacción respecto del oxígeno cambia con la concentración de sulfito e igual ocurre con la presión parcial del oxígeno (Linek y Mayrhoferova, 1970).

Huss y col. (1982) estudian la oxidación de disoluciones acuosas de SO_2 a pH reducido y encuentran que los únicos catalizadores activos a estos pH son el Fe^{3+} y el Mn^{2+} mientras que Fe^{2+}, Sc^{3+}, Ti^{3+}, V^{3+}, Cr^{3+}, Co^{2+}, Ni^{3+}, Cu^{2+} y el Zn^{2+}

son prácticamente inactivos. La explicación de la variación de la actividad catalítica de los iones de metal de transición puede estar en la facilidad que tengan para pasar de estados superiores de valencia, así para que un ion sea activo catalíticamente debe tener facilidad para pasar al estado oxidado y poder quitar un electrón del S^{IV} (bisulfito) para generar intermedios activos que propaguen la reacción.

El pH tiene gran influencia en la catálisis, así por ejemplo, el cobalto y el cobre son activos a alto pH e inactivos a bajo. En el caso del hierro tiene orden de reacción 1 a bajo pH pero se incrementa con éste, mientras para el manganeso el orden es independiente del pH.

Según Ulrich y col. (1986) el orden de reacción del manganeso es alrededor de 1 entre 0,01 y 0,001 M y decrece a 0,5 por encima de estas concentraciones. Coughanowr y Krause (1965) observaron que el orden de reacción aparente disminuye de 2 con concentración menor de 0,5 mM de Mn, a 1 a 1 mM, 0,5 a 3 mM y 0 a 100 mM de Mn. Huss y col. (1982) observan orden 2 a bajas fuerzas iónicas y una tendencia hacia primer orden con fuerza iónica 0,5 y concentraciones de Mn superiores a 0,9 M. Braga y Connick (1982) observan orden 1,5 con una concentración de Mn de 0,01 mM y pH 4-5. Pasiuk Bronikowska y Ziajka (1985) indican que para concentraciones de manganeso superiores a 0,05 M el orden de reacción con repecto al catalizador es próximo a cero y para concentraciones inferiores la reacción es de pseudo-primer orden respecto del manganeso.

Pasiuk Bronikowska y Bronikowski (1981) indican que el H_2SO_4 al ser un producto de reacción puede influir negativamente en la cinética del sistema retardado de oxidación.

Respecto a la energía de activación necesaria para la oxidación del SO_2 absorbido, con $MnSO_4$, también existen discrepancias entre algunos autores. Los datos recogidos, de otros autores, por Pasiuk Bronikowska y Sokolowski (1983) son:

Hoather (1934) obtiene una energía de 27,3 kcal/mol, Huss (1978) de 19,8 kcal/mol, Copson (1933) indica que es menor de 2 kcal/mol y Tarbuton (1957) no observa influencia alguna de la temperatura señalando que su efecto puede no ser significativo dependiendo del orden de reacción del oxígeno. Cuando el orden de reacción respecto del sulfito se incrementa de 0 a 1 el valor de la energía de activación aparente disminuye de 19,8 kcal/mol en ausencia de H_2SO_4 o 24 kcal/mol a concentraciones de H_2SO_4 altas hasta alrededor de 1 kcal/mol.

Estos procesos de oxidación catalítica de SO_2 absorbido también pueden utilizarse para eliminar otro componente tóxico de los gases de combustión, el monóxido de nitrógeno (NO). No existen apenas procesos que eliminen conjuntamente el SO_2 y el NO, pero utilizando las reacciones secuenciales en las cuales participan pueden eliminarse conjuntamente (Sada y col., 1988). Así, con una disolución de Na_2SO_3 con $Fe(II)EDTA^{=}$ añadido se observa la posibilidad de su eliminación. El grado de eliminación del NO depende de la concentración de Fe(II). Las etapas del proceso son:

1. Oxidación del Fe(II) a Fe(III) por NO en presencia de Na_2SO_3:

$$2\ Fe(II)EDTA(NO)^{=} + SO_3^{=} \longrightarrow 2\ Fe(II)EDTA^{-} + SO_3(NO)_2^{=} \longrightarrow 2\ Fe(III)EDTA^{-} + N_2O_2^{=} + SO_3^{=} \qquad [2.99]$$

de primer orden para el $Fe(II)EDTA(NO)^{=}$ y Na_2SO_3.

2. Oxidación del Fe(II) por el O_2 disuelto:

$$4\ Fe(II)EDTA^{-} + O_2 + 2\ H_2O \longrightarrow 4\ Fe(III)EDTA^{-} + 4\ OH^{-} \qquad [2.100]$$

de primer orden respecto del O_2 disuelto y 0,5 para el $Fe(II)EDTA^{=}$. Esta oxidación se inhibe alrededor del 30% por adición de un 20% de EDTA en exceso.

3. Reducción del Fe(III) con bisulfito:

$$Fe(III)EDTA^- + HSO_3^- \rightarrow Fe(II)EDTA^- + \frac{1}{2} S_2O_6^- + H^+ \qquad [2.101]$$

de primer orden respecto al $Fe(III)EDTA^-$ y el HSO_3^-.

Robrin y Good (1991) realizan estudios sobre el efecto de mezclas de catalizadores encontradas en las nubes, tanto el hierro como el manganeso han sido encontrados en concentraciones significativas catalíticamente.

Barrie y Georgi (1976) y Altwicker y Nass (1983) sugieren que podría haber un sinergismo entre el Fe (III) y el Mn (II). Martin (1984), Ulrich y col. (1986) e Ibusuki y Takenchi (1987) realizan un amplio estudio del efecto sinergístico entre Fe-Mn a bajas concentraciones de S(IV). Así, Martin (1984) indica que para concentraciones de S(IV) en el rango de 10^{-3} a 10^{-4} M el sinergismo entre el Fe y Mn es muy complejo lo que no sorprende dado que el orden de reacción del S(IV) es diferente para los dos catalizadores, orden uno para el Fe y orden cero para el manganeso. Sin embargo cuando la concentración inicial de S(IV) es alrededor de 10^{-5} M, el orden de reacción es uno para el manganeso. El sinergismo depende de la concentración de iones hidrógeno a pH reducidos y parece no estar afectado a pH elevados. Esta dependencia del pH es idéntica a la exhibida por la velocidad de la reacción de oxidación catalizada con Fe y diferente para la reacción catalizada sólo con Mn donde la velocidad es independiente del pH.

En el estudio del efecto sinergístico por ácido sulfúrico se encuentra que los iones sulfato complejan al Fe y reducen la concentración de la especie catalíticamente activa inhibiendo la reacción. Una fuerza iónica elevada también inhibe la reacción de oxidación.

Pasiuk-Bronikowska y col. (1991), indican que el sinergismo entre hierro y vanadio, además de entre hierro y manganeso, está también comprobado experimentalmente.

2.2.1. Estudio cinético de la absorción con reacción química irreversible de primer orden

Si simultáneamente a la transferencia de materia tiene lugar un reacción química irreversible de primer orden en la fase líquida:

$$A \longrightarrow \text{Productos} \qquad [2.102]$$

La utilización de los dos modelos de aplicación más sencillos, el de la película y el de la penetración en la versión de Danckwerts, conduce a los siguientes resultados:

MODELO DE LA PELICULA

$$D_A \frac{d^2a}{dx^2} - k_1 a = 0 \qquad [2.103]$$

con las condiciones límites:

$$x = 0 \qquad a = a_i \qquad [2.104]$$

$$x = \delta \qquad a = a_o$$

la solución de este sistema conduce al perfil indicado en la figura 2.1. En la misma se indica el límite de la fase líquida en la dirección opuesta a la interfase gas-líquido, siendo L el espesor total de la capa líquida.

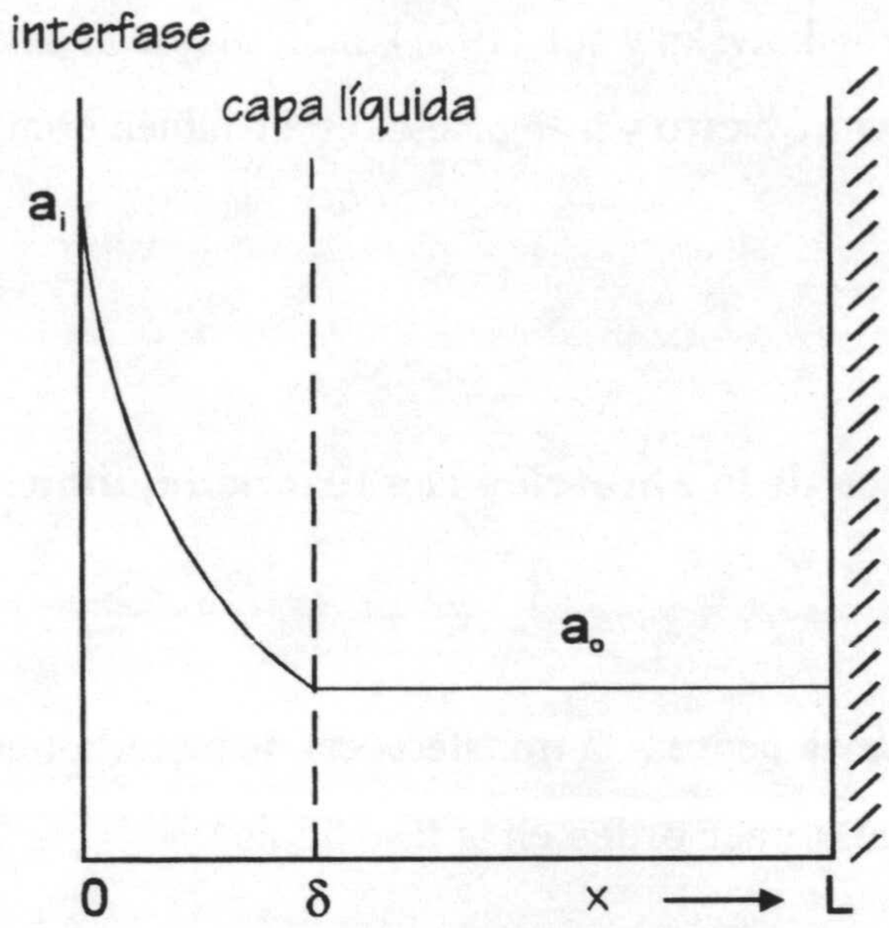


Fig.2.1.- Perfil de concentraciones en las proximidades de la interfase. Reacción irreversible de 1er orden. Modelo de la película.

La densidad de flujo a través de la interfase, en presencia de reacción química se puede expresar, según la fuerza impulsora utilizada, de las formas:

$$N_A = E\ k_l^{\circ}\ a_i = \Phi\ k_l^{\circ}\ (a_i - a_0) \qquad [2.105]$$

que define el factor de aceleración química, E, dado por la relación entre el flujo de A y su valor máximo para un proceso de absorción física ($a_o = 0$), y que muestra la relación existente entre los factores E y ϕ según se emplee una fuerza impulsora u otra.

La solución de este modelo conduce a la siguiente expresión para E:

$$E = \frac{Ha\ tgh\ (Ha) + Ha^2\ (\alpha - 1)}{1 + Ha\ (\alpha - 1)\ tgh\ (Ha)} \qquad [2.106]$$

siendo Ha el módulo de Hatta:

$$Ha = \frac{\sqrt{k_1 D_A}}{k_l^{\circ}} = \delta \sqrt{\frac{k_1}{D_A}} \qquad [2.107]$$

y α el espesor adimensional de la fase líquida:

$$\alpha = \frac{L}{\delta} \qquad [2.108]$$

Mediante la ecuación [2.106] se han representado en la figura 2.2 los valores del factor de aceleración química, E, frente al número de Hatta con el espesor adimensional de la fase líquida como parámetro.

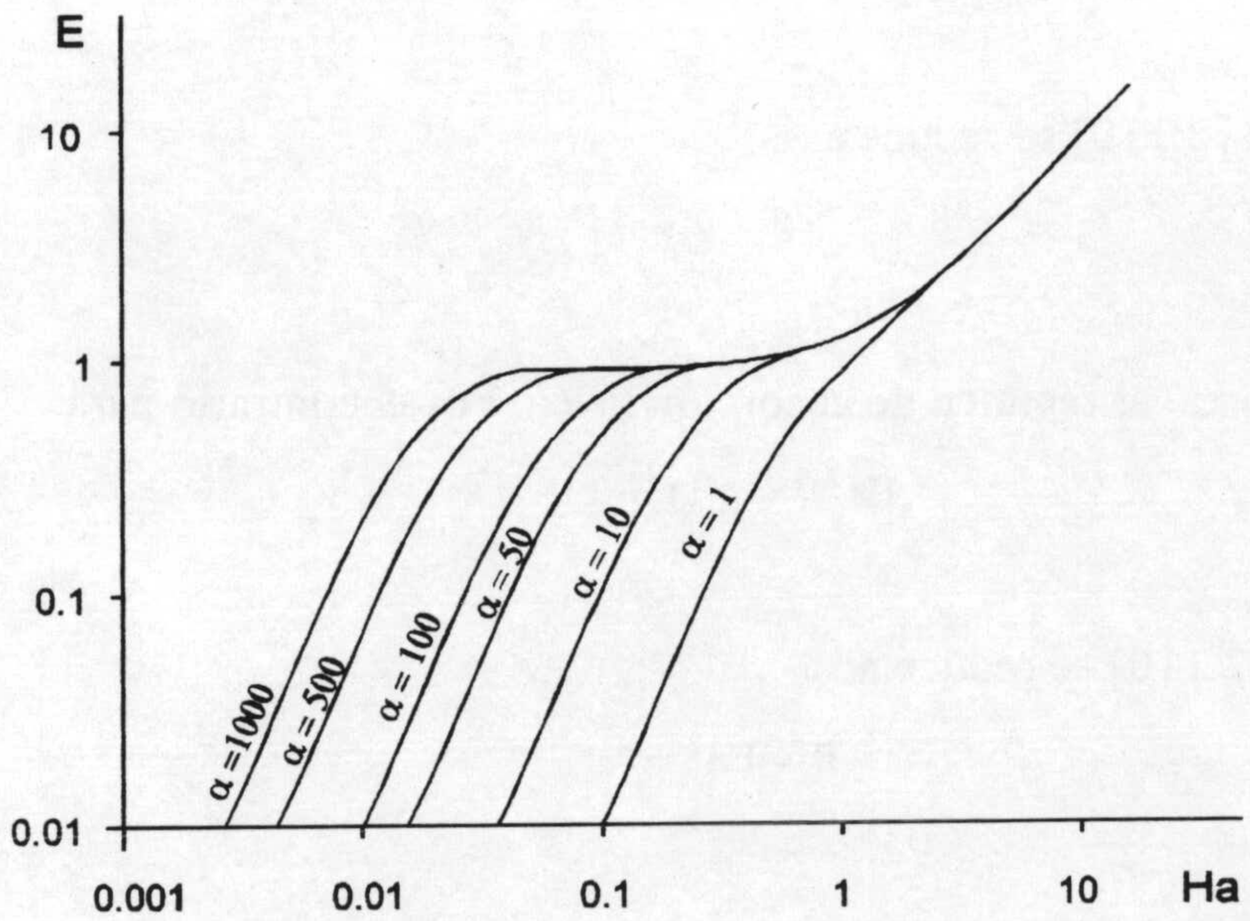


Fig. 2.2.- Variación del factor de aceleración química, E, con el módulo de Hatta, Ha.

Teniendo en cuenta que la tangente hiperbólica se hace prácticamente igual a la unidad para valores de su argumento superiores a 2:

$$Ha > 2 \qquad tgh\,(Ha) \approx 1 \rightarrow E = Ha \qquad [2.109]$$

que corresponde al régimen de reacción rápida, en el que E se hace independiente de α. En este caso a_o se hace prácticamente cero.

Por otra parte, la tangente hiperbólica se hace prácticamente igual a su argumento para valores de éste inferiores a 0,4:

$$Ha < 0{,}4 \qquad tgh\ (Ha) \approx Ha \rightarrow E = \frac{Ha^2\ \alpha}{1 + Ha^2\ (\alpha - 1)} \qquad [2.110]$$

En estas condiciones, si α es suficientemente grande existirá un intervalo de valores de Ha en el que:

$$Ha^2\ (\alpha - 1) \approx Ha^2\ \alpha \gg 1 \qquad [2.111]$$

y la ecuación [2.110] se reduce a:

$$E = 1 \qquad [2.112]$$

que corresponde al régimen de absorción fisica. Por el contrario para:

$$Ha^2\ (\alpha - 1) \ll 1 \qquad [2.113]$$

la ecuación [2.110] se reduce a:

$$E = Ha^2\ \alpha \qquad [2.114]$$

que corresponde al régimen cinético o de reacción lenta.

Como se ha indicado anteriormente, la existencia de un intervalo apreciable de Ha en el que E = 1, régimen de absorción fisica, sólo ocurre para valores de α grandes, hecho que puede observarse en la figura 2.2 en la que para α = 1000 el valor de E está comprendido entre 0,9 y 1,1 para valores de Ha de 0,01 a 0,5. En este sentido debe tenerse presente que los valores de α correspondiente a los aparatos de contacto gas-líquido utilizados en la industria química oscilan generalmente de 20 a 500.

Los tres regímenes simplificados comentados anteriormente se representan de forma ideal en la figura 2.3.

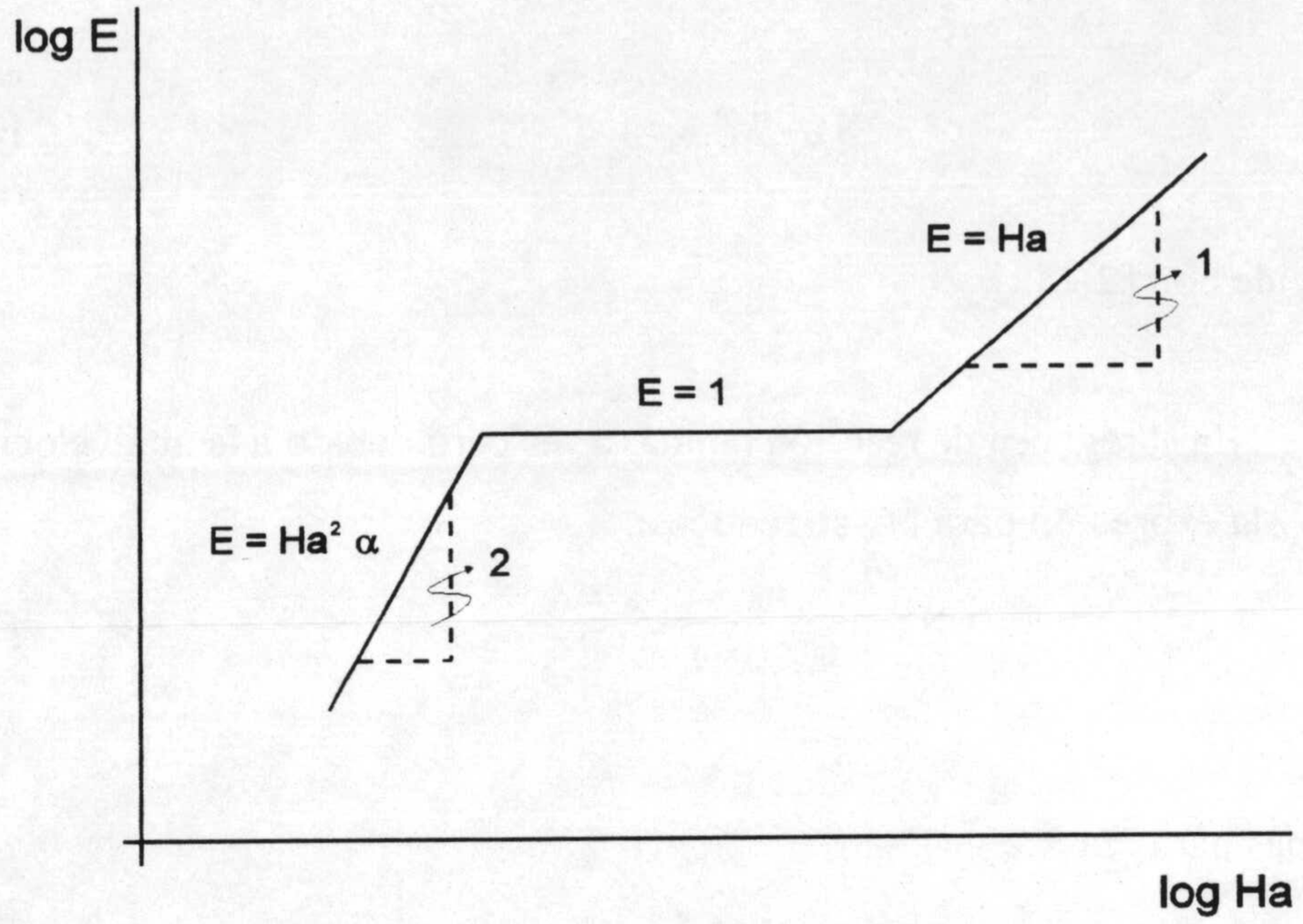


Fig. 2.3.- Representación simplicada de la variación del factor de aceleración química, E con el módulo de Hatta, Ha.

En el régimen cinético la reacción química es muy lenta comparada con la transferencia de materia y toda la fase líquida tiene una concentración uniforme de A igual a su valor en la interfase, por tanto el flujo de A a través de ésta viene dado por el consumo de A por reacción química en toda la fase.

$$N_A - k_l\, a_i\, L - k_l\, a_i\, \delta\, \alpha - \frac{k_l\, D_A}{k_l^{o2}}\, \alpha\, k_l^{o}\, a_i - Ha^2\, \alpha\, k_l^{o}\, a_i \qquad [2.115]$$

que como se observa coincide con [2.114].

En el régimen de absorción física, a_o es prácticamente cero debido al elevado espesor de la fase líquida, α, pero la reacción química es suficientemente lenta para no influir apreciablemente en el proceso de transferencia de A en la película laminar:

$$N_A = k_l^{\circ}\, a_i \qquad [2.116]$$

que coincide con [2.112].

En el régimen de reacción rápida, a_o es cero debido a la alta velocidad de reacción y la expresión para N_A se reduce a:

$$N_A = \frac{Ha}{tgh\ (Ha)}\, k_l^{\circ}\, a_i \qquad [2.117]$$

que además para Ha > 2:

$$N_A = Ha\ k_l^{\circ}\, a_i \qquad [2.118]$$

y coincide con [2.109].

MODELO DE LA PENETRACIÓN

El modelo de la penetración puede aplicarse de forma analítica para aquellas situaciones en que la concentración de A en el seno de la fase líquida, bien mezclada, es cero; regímenes de absorción física y de reacción rápida.

En estas condiciones el sistema vendrá representado por:

$$D_A \frac{\partial^2 a}{\partial x^2} - k_1\, a = \frac{\partial a}{\partial t} \qquad [2.119]$$

$$t = 0 \qquad a = 0 \tag{2.120}$$

$$t \geq 0 \qquad \begin{cases} x = 0 & a = a_i \\ x = \infty & a = 0 \end{cases} \tag{2.121}$$

aplicando la transformada de Laplace se obtiene que el flujo de A a través de la interfase es:

$$N_A = \sqrt{(k_l + s)\, D_A}\, a_i \tag{2.122}$$

siendo s la velocidad de renovación superficial.

Considerando ahora la interpretación del coeficiente de transferencia de materia de acuerdo con el modelo de la penetración, $k_l^{\circ} = (D_A\, s)^{0.5}$, queda:

$$N_A = \sqrt{Ha^2 + 1}\; k_l^{\circ}\; a_i \tag{2.123}$$

y por tanto:

$$E = \sqrt{Ha^2 + 1} \tag{2.124}$$

que incluye los regímenes de absorción física y de reacción rápida y coincide con los resultados obtenidos en la aplicación del modelo de la película.

2.2.2.- Absorción simultánea de SO_2 y O_2 en agua

Bravo y col. (1992) ha estudiado la absorción simultánea de mezclas SO_2 y O_2 en agua, como punto de partida para abordar posteriormente la absorción simultánea en disoluciones de catalizadores de la reacción de oxidación. Para ello se modificó la composición de la fase gaseosa y la temperatura de experimentación al objeto de poder establecer un nivel de referencia del proceso de absorción en base a la oxidación que pudiera existir en la fase líquida por presencia de trazas de algún catalizador (Huss y col., 1978) o por cualquier otro medio de iniciación, de la reacción de oxidación, no catalítico (Hayon y col., 1972 y Huss y col., 1978).

Emplearon un reactor de vidrio tipo tanque agitado de 250 ml de capacidad discontinuo respecto a la fase líquida, fijada en 200 ml, y continuo para la gaseosa, de caudal total 1000 ml/min, cuya composición se modificó en los diferentes experimentos. Fijaron la velocidad de giro de la varilla de agitación en 400 rpm determinándose una superficie interfacial de 55 cm^2.

Dado que la ecuación estequiométrica de la reacción de oxidación del SO_2 en fase líquida viene dada por la siguiente expresión:

$$2\ SO_2 + O_2 + 2\ H_2O \longrightarrow 2\ H_2SO_4 \qquad [2.125]$$

y que la representación gráfica, para todos los experimentos, de la molalidad de SO_2 en disolución y del número de moles de ácido sulfúrico generado, frente al tiempo, se ajusta desde la primera toma de muestra para análisis a líneas rectas horizontales y de pendiente positiva respectivamente dedujeron:

a) La velocidad de generación de ácido sulfúrico permanece constante en el tiempo de duración de cada experimento y viene determinada por la ecuación:

$$r = \frac{dn_H}{dt} \qquad [2.126]$$

b) Dado que la fase líquida se encuentra saturada en SO_2, perfil de concentración plano, su transporte no influye cinéticamente en el proceso global.

c) El orden de reacción para la oxidación del SO_2 con O_2 es cero y 1 respectivamente, coincidente con la bibliografía (Pasiuk-Bronikowska y Bronikowski, 1981; Pasiuk-Bronikowska y Ziajka, 1985; Ulrich y col., 1986 y Alper y Abu-Sharkh, 1988).

d) Aplicando la teoría de la película a la reacción de la ecuación [2.125], y considerando los órdenes de reacción del punto anterior y la estequiometría de la reacción de oxidación se obtiene

$$N_{O_2} = E \cdot k_l^{\circ} \cdot b_i = \frac{r}{2\ A_i} \qquad [2.127]$$

expresión que permite determinar el producto $E \cdot k_l^{\circ}$.

e) Por comparación con datos de otros autores dedujeron que el proceso de absorción en agua destilada trascurre en el régimen de absorción física (E = 1) y la reacción de oxidación bajo la acción de trazas de catalizadores presentes en el agua.

f) Respecto del coeficiente de transferencia de materia en ausencia de reacción química lo ajustaron con la temperatura mediante la siguiente ecuación:

$$k_l^{\circ} = 1{,}02 \cdot 10^{-7} \frac{T}{\mu_a} \qquad [2.128]$$

expresión que será empleada para la discusión de los resultados obtenidos en los experimentos de absorción en disoluciones de catalizadores.

2.2.3.- Absorción simultánea de SO_2 y O_2 en disoluciones de $MnSO_4$

Bravo y col. (1993), en el mismo montaje empleado para estudiar la absorción simultánea en agua destilada, han realizado una serie de experimentos de absorción en disoluciones de un catalizador de la reacción de oxidación, Mn^{2+}. En esta serie, se ha modificado el volumen inicial de fase líquida, la velocidad de agitación, la composición de la fase gaseosa y la concentración de manganeso en disolución llegando a las siguientes conclusiones:

a) Para todas las condiciones de operación se verifica que desde la primera toma de muestra para análisis, a 1 hora del comienzo, la fase líquida se encuentra saturada en SO_2 y el número de moles de H_2SO_4 generado aumenta linealmente con el tiempo.

b) Con los experimentos realizados modificando el volumen inicial de fase líquida y la velocidad de agitación dedujeron que la reacción de oxidación tiene lugar inicialmente en la película interfacial, al no influir estas variables en la cinética del proceso de absorción.

c) El proceso está controlado por la absorción del O_2.

d) Por modificación de la composición en la fase gaseosa se verifican órdenes de reacción 0 y 1 para el SO_2 y O_2 respectivamente, coincidente con lo señalado por otros autores (Pasiuk-Bronikowska, 1981; Pasiuk-Bronikowska y Ziajka, 1985; Ulrich y col., 1986; Alper y Abu-Sharkh, 1988 y Pasiuk-Bronikowska y Bronikowski, 1989).

e) Para concentraciones de catalizador inicial de 0,025 y 0,05 M el proceso de absorción transcurre en el régimen de reacción rápida, mientras para concentraciones inferiores es intermedio entre reacción rápida y régimen de absorción física (E = 1).

f) Tras aplicar la teoría de la película y modificando inicialmente la concentración de catalizador se ha determinado la constante cinética aparente de la reacción de oxidación obteniendo para la temperatura de operación de 20 °C

y concentraciones iniciales de manganeso en disolución hasta 0,05 M la siguiente expresión:

$$k = 0{,}054 + 428\ M_{CT,m}^{1{,}25} \qquad [2.129]$$

que indica un orden de reacción aparente para el catalizador de 1,25, concordante con los valores aportados por otros autores (Huss y col., 1982 y Ulrich y col., 1986).

2.3.- ABSORCIÓN DE SO_2 EN SUSPENSIONES ACUOSAS DE $CaCO_3$

Como se indica en el apartado 2.1 de esta Memoria, la baja eficacia del contacto sólido-gas sugiere la utilización de disoluciones de $CaCO_3$ y CaO, aunque la escasa solubilidad en agua de estos reactivos determina que haya que disponerse de ellos en forma de suspensiones, habiéndose comprobado que la reacción que tiene lugar entre el SO_2 absorbido y el sólido disuelto conduce a la formación de sulfito cálcico que precipita como $CaSO_3.1/2H_2O$; así mismo, por oxidación del sulfito se forma sulfato y, dependiendo de la relación concentraciones entre ambos, precipitan conjuntamente o por separado.

Dado que el tiempo de contacto entre las fases debe ser relativamente corto, la disolución de los reactivos puede ser una etapa limitante del proceso de absorción de SO_2, de ahí que, a veces, se procure aumentar la concentración de especies alcalinas disueltas mediante el uso de aditivos como NH_3, Na_2CO_3 y MgO que se acumulan como sulfitos disueltos. Tras el lavador, dada la mayor insolubilidad del sulfito y del sulfato cálcico, la suspensión pasa a un tanque de precipitación en el que se separan los sólidos formados y la disolución se recicla.

Este proceso ha sido aplicado en algunas plantas de producción de energía eléctrica y entre los inconvenientes que presenta se pueden citar:

- la corrosión de los equipos dado que se opera en vía húmeda
- la erosión ocasionada por los sólidos en suspensión
- las obstrucciones por precipitación de yeso en el lavador, de difícil solución aunque puede minimizarse empleando caudales de líquido
- el consumo de energía es elevado como consecuencia de tener que recalentar los gases, resultado de un proceso por vía húmeda, antes de expulsarlos a la atmósfera y por tener que utilizar caudales de líquido elevados. A pesar de todo ello, y debido a la fácil disponibilidad de los reactivos a bajo precio, es uno de los métodos más desarrollados actualmente.

Las reacciones y etapas físicas que pueden afectar a la velocidad de absorción en una suspensión de $CaCO_3$ son las siguientes (Uchida y col., 1978):

1) Difusión del SO_2 a través de la película gaseosa próxima a la interfase gas-líquido.
2) $SO_{2(gas)} \rightleftharpoons SO_{2(líquido)}$

3) $SO_2 + 2\ H_2O \rightleftharpoons HSO_3^- + H_3O^+$

4) $HSO_3^- + H_2O \rightleftharpoons SO_3^{=} + H_3O^+$

5) $CaCO_{3(sólido)} \rightleftharpoons CO_3^{=} + Ca^{2+}$

6) Difusión del SO_2 y de los diferentes iones hacia la zona de reacción en la película de líquido.

Cuando la presión parcial del SO_2 en el gas es pequeña, como ocurre normalmente en los gases a tratar, la etapa 1) puede determinar una resistencia importante, dependiendo su valor, en gran medida, de las condiciones de operación y del tipo de dispositivo utilizado para el contacto entre las fases. Las etapas 2), 3) y 4) correspondientes a la absorción y disociación del SO_2 son prácticamente instantáneas. La etapa 5) corresponde a la disolución del $CaCO_3$ en la fase líquida y está muy afectada por la concentración de los diferentes iones y compuestos presentes así como por la presión parcial del SO_2, el tamaño de partícula de piedra caliza y el pH del medio (Uchida y col., 1975; Sada y col., 1984 y Uchida y Ariga, 1985). La etapa 6) corresponde a la difusión de las diferentes especies hacia la zona donde tiene lugar la reacción global:

$$CaCO_3 + SO_2 \xrightarrow{H_2O} CaSO_3 + CO_2 \qquad [2.130]$$

y dado que el sulfito cálcico es muy poco soluble tiende a precipitar como $CaSO_3.1/2H_2O$.

La temperatura tiene poca influencia sobre la cinética del proceso global, poniendo de manifiesto que el control del proceso puede estar ejercido por las etapas físicas de difusión o de disolución del $CaCO_3$. Por otra parte, se ha comprobado que la velocidad de absorción aumenta con el área superficial de las partículas, con la concentración de sólidos en suspensión y, cuando se utiliza un tanque agitado, con la velocidad de agitación de la suspensión, lo que pone de manifiesto que la velocidad de disolución del $CaCO_3$ puede jugar un papel importante en la cinética global. Si bien, cuando el dispositivo de contacto utilizado proporciona un tiempo de contacto entre fases corto, la velocidad de absorción no parece estar afectada por la velocidad de disolución de las partículas sólidas (Bjerle y col., 1972).

Por otra parte, Chang y Rochelle (1982) han propuesto la utilización de ácidos orgánicos, en las suspensiones de $CaCO_3$, cuyo pK_a esté comprendido entre

el valor del pH en las proximidades de la interfase gas-líquido y el seno de la fase líquida, estimándose que el óptimo está entre 3,5 y 4,5, intervalo que se encuentra comprendido en el propuesto por Bjerle y Rochelle (1984) para la disolución de la piedra caliza, pH entre 3 y 5. La forma aniónica del aditivo capta, en la interfase gas-líquido, los protones generados en la hidrólisis del SO_2 y en la sólido-líquido se regenera al disolverse el $CaCO_3$.

De las distintas formas de utilizar las suspensiones limpiadoras de cal y/o piedra caliza, una de las más utilizadas es hacer pasar los gases por un venturi, la alta velocidad que éstos alcanzan en el estrechamiento hace que la suspensión con finas partículas limpiadoras se pulverice y entre en íntimo contacto con los gases en una cámara posterior (Epstein y col., 1974 y Strom y Downs, 1974 y 1975). El problema de los venturi es que requieren altos caudales de gas y de suspensión, así como una alta alcalinidad de ésta. Su principal utilización es la de humidificar los gases y eliminar las partículas sólidas que arrastran antes del proceso de eliminación de SO_2 (Ravindram y Pyla, 1986).

Otra forma de emplear las suspensiones es pulverizándolas en una columna en lecho fluidizado donde el gas de combustión es el que fluidiza el relleno. Este sistema se utiliza poco debido a su baja retención, pero sí es más utilizado conjuntamente con un venturi (Díaz y col., 1982). Una aplicación industrial de esta combinación es el sistema Colstrip, el cual utiliza una suspensión de cal y las cenizas volátiles del carbón en un venturi en unión de una cámara de pulverización de la suspensión (Grimm y col., 1978).

Stouffer y col. (1989) inyectan agua a los gases de combustión y en una etapa posterior cal hidratada, indicando que la eliminación del SO_2 aumenta conforme aumenta la humedad del gas y es proporcional a las capas de cal que hayan absorbido SO_2. El incremento de la eliminación con la humedad indica que hay interacción entre el SO_2 y las gotas.

Otro método de limpieza con piedra caliza o con cal apagada es burbujear los gases en la suspensión (Idemura y col., 1978 y Sada y col., 1985), obteniéndose yeso por oxidación con el oxígeno que portan.

$$SO_2 + \frac{1}{2} O_2 + CaCO_3 \longrightarrow CaSO_4.2H_2O + CO_2 \qquad [2.131]$$

las principales ventajas de este proceso son:

- bajos costes de operación y equipo
- alta eficacia en la eliminación de SO_2
- obtención de yeso como subproducto, que puede ser reutilizable
- no se producen pérdidas de cal pues se sulfata el 100%.

Olausson y col. (1993) desarrollan un modelo de eliminación de SO_2 de una corriente gaseosa por absorción con una suspensión de carbonato cálcico en una unidad de desulfuración compuesta por una torre de absorción y un tanque de oxidación. La corriente gaseosa entra por la parte inferior del absorbedor en el que se encuentra con la suspensión. En este proceso se pueden considerar las siguientes reacciones con velocidad finita:

(1) Disolución del $CaCO_3$ y del $Ca(OH)_2$
(2) Absorción del SO_2
(3) Oxidación del $SO_3^=$
(4) Precipitación y disolución del $CaSO_3$ y
(5) Precipitación del $CaSO_4$

Estas reacciones están afectadas por el pH, la cantidad de sólidos en suspensión, la temperatura y los contaminantes de la suspensión. La disolución del $CaCO_3$ y del $Ca(OH)_2$, así como la oxidación del sulfito a sulfato, se favorecen a pH reducido; sin embargo, la absorción de SO_2 lo está a pH elevado.

El modelo también cuenta con la presencia de iones Cl^-, magnesio y ácidos orgánicos en la suspensión. Las velocidades de absorción de SO_2 y CO_2 en la torre se calculan de acuerdo con el modelo de la doble película, propuesto inicialmente por Whitman (1923), en el que el espesor de las películas de líquido y gas interfaciales se expresan δ_l y δ_g respectivamente. La difusión, en ambas películas, en estado estacionario se supone acoplada con reacciones químicas. El espesor de las películas depende de las condiciones hidrodinámicas del gas y del líquido.

En la película gaseosa los gases no reaccionan y por tanto las densidades de flujo de SO_2 y O_2 a través de ella pueden expresarse como:

$$N_{SO_2} = k_{SO_2,g}\left(P_{SO_2} - P_{SO_2}^*\right)$$
$$N_{CO_2} = k_{CO_2,g}\left(P_{CO_2} - P_{CO_2}^*\right) \qquad [2.132]$$

donde P^* es la presión parcial en la interfase y $k_{SO_2,g}$ y $k_{CO_2,g}$ son, respectivamente, los coeficientes individuales de transferencia de materia para el SO_2 y el CO_2 en el lado gaseoso de la interfase gas-líquido. Las densidades de flujo de SO_2 y CO_2 a través de la película gaseosa imponen las condiciones límite de la película líquida. La densidad de flujo de SO_2 a través de la película gaseosa es igual a la densidad de flujo de azufre total a través de la película líquida y viceversa para el CO_2. La hipótesis de equilibrio se supone en la interfase gas-líquido.

En el modelo de reacción se consideran, en la película líquida, las dos reacciones de disociación del SO_2:

$$H_2O_{(l)} + SO_{2(ac)} \rightleftharpoons H^+ + HSO_3^- \qquad [2.133]$$

$$HSO_3^- \rightleftharpoons H^+ + SO_3^= \qquad [2.134]$$

y las dos reacciones de disociación de CO_2 acuoso:

$$H_2O_{(l)} + CO_{2(ac)} \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^- \qquad [2.135]$$

$$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^= \qquad [2.136]$$

La velocidad de la reacción [2.135] es lenta y, según este modelo, transcurre únicamente en el seno de la fase líquida. La autoprotolisis del agua y las reacciones [2.133], [2.134] y [2.136] se consideran instantáneas y, con buena aproximación, que existen condiciones de equilibrio en la película de líquido y en el seno de la fase líquida.

En la mayoría de los sistemas se adiciona un ácido orgánico como sistema regulador, por lo que se incluye un ácido divalente, H_2Ad, en el modelo de reacción:

$$H_2Ad_{(ac)} \rightleftharpoons H^+ + HAd^- \qquad [2.137]$$

$$HAd_{(ac)}^{-} \rightleftharpoons H^{+} + Ad^{2-} \qquad [2.138]$$

Las reacciones de disociación del H_2Ad se consideran instantáneas y las condiciones de equilibrio pueden suponerse a través del líquido.

En el seno de la fase líquida, todas las reacciones se consideran en equilibrio. Las especies presentes en la película líquida son: $SO_{2(ac)}$, HSO_3^-, $SO_3^=$, $CO_{2(ac)}$, HCO_3^-, $CO_3^=$, H^+, OH^-, H_2Ad, HAd^- y Ad^{2-}.

Aplicando el modelo de la película al transporte de la especie i que se genera, en la película interfacial, con una velocidad r se obtiene según:

$$\frac{d}{dx}\left(D_i \frac{dC_i}{dx}\right) + r_i = 0 \qquad [2.139]$$

donde C es la concentración y D la difusividad. La densidad de flujo de la especie i en cualquier posición viene dada por:

$$N_i = - D_i \frac{dC_i}{dx} \qquad [2.140]$$

Considerando los balances de materia para las especies involucradas en el proceso de absorción y los coeficientes de difusión constantes se obtienen las siguientes expresiones:

Azufre total:

$$D_{SO_2} \frac{d^2[SO_2]}{dx^2} + D_{HSO_3^-} \frac{d^2[HSO_3^-]}{dx^2} + D_{SO_3^=} \frac{d^2[SO_3^=]}{dx^2} = 0 \qquad [2.141]$$

Carbono total:

$$D_{CO_2} \frac{d^2[CO_2]}{dx^2} + D_{HCO_3^-} \frac{d^2[HCO_3^-]}{dx^2} + D_{CO_3^=} \frac{d^2[CO_3^=]}{dx^2} = 0 \qquad [2.142]$$

Ácido orgánico total:

$$D_{H_2Ad} \frac{d^2[H_2Ad]}{dx^2} + D_{HAd^-} \frac{d^2[HAd^-]}{dx^2} + D_{Ad^{2-}} \frac{d^2[Ad^{2-}]}{dx^2} = 0 \qquad [2.143]$$

Condición de neutralidad eléctrica:

$$D_{H^+} \frac{d^2[H^+]}{dx^2} - D_{HSO_3^-} \frac{d^2[HSO_3^-]}{dx^2} - 2\, D_{SO_3^{2-}} \frac{d^2[SO_3^{2-}]}{dx^2} -$$

$$- D_{HCO_3^-} \frac{d^2[HCO_3^-]}{dx^2} - 2\, D_{CO_3^{2-}} \frac{d^2[CO_3^{2-}]}{dx^2} - D_{HAd^-} \frac{d^2[HAd^-]}{dx^2} - \qquad [2.144]$$

$$- 2\, D_{Ad^{2-}} \frac{d^2[Ad^{2-}]}{dx^2} - D_{OH^-} \frac{d^2[OH^-]}{dx^2} = 0$$

CO_2 total:

$$D_{CO_2} \frac{d^2[CO_2]}{dx^2} + r_{CO_2} = 0 \qquad [2.145]$$

De acuerdo con la suposición de no reacción del CO_2 en la película de líquido, se tiene que:

$$r_{CO_2} = 0 \qquad [2.146]$$

Como las ecuaciones [2.133], [2.134] y [2.136] a [2.138] y la autoprotolisis del agua son reacciones instantáneas, además de los seis balances de materia hay que considerar los equilibrios correspondientes.

La primera disociación del SO_2:

$$K_{1s} = \frac{a_{H^+} \cdot a_{HSO_3^-}}{a_{SO_2}} \qquad [2.147]$$

La segunda disociación del SO_2:

$$K_{2s} = \frac{a_{H^+} \cdot a_{SO_3^{2-}}}{a_{HSO_3^-}} \qquad [2.148]$$

La segunda disociación del CO_2:

$$K_{2c} = \frac{a_{H^+} \cdot a_{CO_3^{2-}}}{a_{HCO_3^-}} \qquad [2.149]$$

La primera disociación del H_2Ad:

$$K_{1A} = \frac{a_{H^+} \cdot a_{HAd^-}}{a_{H_2Ad}} \qquad [2.150]$$

La segunda disociación del H_2Ad:

$$K_{2A} = \frac{a_{H^+} \cdot a_{Ad^{2-}}}{a_{HAd^-}} \qquad [2.151]$$

La autoprotolisis del agua:

$$K_w = a_{H^+} \cdot a_{OH^-} \qquad [2.152]$$

Las concentraciones de las diferentes especies forman las condiciones límite en el lado de la película de líquido ($x = \delta_l$). Como se indicó anteriormente, todas las reacciones en el seno de la disolución se suponen en equilibrio, por lo que se verifica la expresión:

$$K_{1c} = \frac{a_{H^+} \cdot a_{HCO_3^-}}{a_{CO_2}} \qquad [2.153]$$

correspondiente a la reacción [2.135].

Además de todos los equilibrios, se deben determinar cuatro condiciones límite adicionales en la interfase ($x = 0$).

a) El flujo de SO_2 a través de la película gaseosa (ec. [2.132]) es igual al flujo total de S a través de la película líquida (ec. [2.164]):

$$-D_{SO_2} \frac{d[SO_2]}{dx} - D_{HSO_3^-} \frac{d[HSO_3^-]}{dx} - D_{SO_3^{2-}} \frac{d[SO_3^{2-}]}{dx} = k_{SO_2,g} \left(P_{SO_2} - P_{SO_2}^*\right) \qquad [2.154]$$

b) El flujo de CO_2 es el mismo en ambas películas interfaciales, combinando las ecuaciones [2.132], [2.145] y [2.146] se obtiene:

$$-D_{CO_2} \frac{d[CO_2]}{dx} = k_{CO_{2(g)}} \left(P_{CO_2} - P_{CO_2}^*\right) \qquad [2.155]$$

que junto con la ec. [2.142] implica:

$$-D_{HCO_3^-}\frac{d[HCO_3^-]}{dx} - D_{CO_3^{2-}}\frac{d[CO_3^{2-}]}{dx} = 0 \qquad [2.156]$$

c) El flujo neto de ácido orgánico (Ad) es nulo:

$$-D_{H_2Ad}\frac{d[H_2Ad]}{dx} - D_{HAd^-}\frac{d[HAd^-]}{dx} - D_{Ad^{2-}}\frac{d[Ad^{2-}]}{dx} = 0 \qquad [2.157]$$

d) El flujo neto de las especies cargadas es nulo:

$$-D_{H^+}\frac{d[H^+]}{dx} = -D_{HSO_3^-}\frac{d[HSO_3^-]}{dx} - 2\,D_{SO_3^{2-}}\frac{d[SO_3^{2-}]}{dx} - D_{HCO_3^-}\frac{d[HCO_3^-]}{dx} - 2\,D_{CO_3^{2-}}\frac{d[CO_3^{2-}]}{dx} - D_{HAd^-}\frac{d[HAd^-]}{dx} - 2\,D_{Ad^{2-}}\frac{d[Ad^{2-}]}{dx} - D_{OH^-}\frac{d[OH^-]}{dx} \qquad [2.158]$$

En las unidades de desulfuración de gases es posible tanto la disolución del $CaCO_3$ como la precipitación del sulfito cálcico. La velocidad de precipitación depende fuertemente del pH de la suspensión de $CaCO_3$, así, a un pH elevado precipitaría el sulfito. La velocidad de cristalización del $CaSO_3$ propuesta por Tseng y Rochelle (1986) es:

$$r_{CaSO_3} = 1{,}62 \cdot 10^{-4} \exp\left[-\frac{5153}{T}\right](RS_{CaSO_3} - 1)^n \frac{A}{RS_{CaSO_4}} \qquad [2.159]$$

r_{CaSO_3} = (kmol · m^{-3} · s^{-1}) = Velocidad de cristalización del $CaSO_3$.

T (K) = Temperatura de la suspensión.

RS_i = Saturación relativa de la especie i.

A = Área superficial (BET) del $CaSO_3$ por unidad de volumen de la suspensión. El área superficial BET del $CaSO_3$ se supone de 10 m^2/g. Para los cálculos de velocidad de precipitación, en unidades de desulfuración de gases, la constante n se supone igual a 3.

La velocidad de precipitación del $CaSO_4$ en una suspensión de $CaCO_3$ es función de la saturación relativa de $CaSO_4$ en la suspensión. En el modelo, la velocidad de precipitación del sulfato se calcula utilizando una relación empírica, basada en experimentos realizados por Randolph y Etherton (1981) y Ottmers y col. (1974).

El tamaño de partícula afecta ligeramente a la capacidad de absorción de SO_2 de la unidad de lavado. Las partículas menores se disuelven más rápidamente que las mayores, por lo que la eliminación de SO_2 es mayor cuando las partículas de la suspensión de $CaCO_3$ son menores. Cuanto menor es el tamaño de las partículas mayor es la utilización del $CaCO_3$. El coeficiente de transferencia de materia en el gas es una constante que depende del tipo de empaquetamiento y del flujo de gas en la torre. A mayor coeficiente de transferencia de materia en el gas mayor eliminación de SO_2. Las concentraciones de $SO_3^=$ y $SO_4^=$ en la suspensión de $CaCO_3$ son mayores a medida que aumenta el coeficiente de transferencia de materia. La utilización de $CaCO_3$ no está afectada por dicho coeficiente.

El espesor de la película es una variable difícil de medir en la torre de absorción y afecta fuertemente a la absorción de SO_2. Una película de líquido más fina da un mayor rendimiento en la absorción que una más gruesa.

El coeficiente de transferencia de materia en el líquido, $k°_{AL}$, para absorción física de gases en agua, está comprendido entre $3 \cdot 10^{-5}$ y $4 \cdot 10^{-4}$ m/s (Onda y col., 1968); δ_1 puede ser calculado de la relación $D/ k°_{AL}$ usando un valor de $D = 10^{-9}$ m^2/s, valor razonable para gases disueltos en líquidos no demasiado viscosos, determinándose un espesor de película líquida en el rango de 3-30 μm.

La disolución del $CaCO_3$ se inhibe por los iones sulfito en la suspensión, así, a altas concentraciones de este, el sulfito cálcico cristaliza sobre la superficie del carbonato cálcico.

El efecto de la temperatura sobre la eliminación de SO_2 de la corriente gaseosa depende de cómo se vean afectadas todas las reacciones que tienen lugar en el lavador por los cambios de esta variable. Simulaciones utilizando diferentes temperaturas en la suspensión indican que la eliminación es más efectiva a 300 que a 350 K. Una suspensión a 300 K está más saturada con carbonato, sulfito y sulfato que a 350 K. No obstante, las concentraciones de los iones $SO_3^=$ y $SO_4^=$ son menores a 300 K. Debido a esta menor concentración de iones en la suspensión, la disolución del $CaCO_3$ es más rápida a 300 K. La concentración de iones en la suspensión a 350 K es mayor debido a la mayor solubilidad de los sólidos a temperaturas superiores.

La oxidación forzada en la torre de absorción reduce el número de iones sulfito lo que hace disminuir la capacidad reguladora de la suspensión e implica una fuerte caída del pH. La eficiencia en la eliminación de SO_2 está sólo ligeramente afectada por el grado de oxidación del sulfito en la suspensión.

El área de contacto de la torre de absorción es una variable que depende de las corrientes de líquido y gas en la torre, del tipo de empaquetamiento y de la construcción de la torre. Esto dificulta encontrar valores de área de contacto independientemente de los coeficientes de transferencia de materia para experimentos de laboratorio o planta piloto. Un área de contacto menor en el absorbedor implica una menor eliminación de SO_2.

Elevadas concentraciones de magnesio en la suspensión de $CaCO_3$ incrementan la eliminación de SO_2 en la torre de absorción. No obstante, este aumento es pequeño. La concentración de sulfito en suspensión aumenta con un incremento en la concentración de magnesio. Elevadas concentraciones de Cl^- reducen la capacidad de absorción del SO_2 en los sistemas húmedos de desulfuración de corrientes gaseosas.

Pasiuk-Bronikowska y Bronikowski (1991) indican que existen distintos factores que contribuyen a la utilización de suspensiones de calcio en la desulfuración de corrientes gaseosas. Los más importantes son:

a) Necesidad de eliminar dióxido de azufre de grandes corrientes de gases residuales industriales a costos reducidos. El $CaCO_3$ y la dolomita son compuestos muy frecuentes y pueden ser fácilmente convertidos en suspensiones con propiedades absorbentes.
b) La posibilidad de transformar el SO_2 en un producto estable y utilizable, yeso.
c) Las propiedades específicas de las suspensiones acuosas utilizadas para la absorción. Las suspensiones suministran a las disoluciones absorbentes un reactivo que se produce por disolución parcial de las partículas de la suspensión. De este modo, cada suspensión juega también un papel de regulador. Cuando las partículas de la suspensión son del diámetro, forma y composición apropiados propician un mayor aumento de la velocidad de absorción, en comparación con el que se obtendría en ausencia de la suspensión.

La absorción y oxidación del dióxido de azufre en suspensiones de compuestos del calcio se discute en base a los siguientes procesos elementales:

1. Transferencia de dióxido de azufre y oxígeno desde la fase gaseosa a la disolución absorbente y disociación del SO_2 disuelto

$$O_{2(g)} \longrightarrow O_{2(ac)} \qquad [2.160]$$

$$SO_{2(g)} \longrightarrow SO_{2(ac)} \qquad [2.161]$$

$$SO_{2(ac)} + OH^- \rightleftharpoons HSO_3^- \rightleftharpoons SO_3^{2-} + H^+ \qquad [2.162]$$

2. Disolución de las partículas de la suspensión y disociación de las moléculas disueltas seguida de la precipitación de $CaSO_{3(s)}$

$$Ca(OH)_{2(g)} \longrightarrow Ca(OH)_{2(ac)} \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2\ OH^- \qquad [2.163]$$

$$CaCO_{3(s)} \longrightarrow CaCO_{3(ac)} \rightleftharpoons Ca^{2+} + CO_3^{2-} \qquad [2.164]$$

$$Ca^{2+} + SO_3^{2-} \rightleftharpoons CaSO_{3(ac)} \longrightarrow CaSO_{3(s)} \qquad [2.165]$$

3. Oxidación de S^{IV} a S^{VI} y precipitación de $CaSO_{4(s)}$

$$SO_3^{2-} / HSO_3^- + \frac{1}{2}\ O_2 \xrightarrow{cat.} SO_4^{2-}/HSO_4^- \qquad [2.166]$$

$$Ca^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons CaSO_{4(ac)} \longrightarrow CaSO_{4(s)} \qquad [2.167]$$

Otras especies químicas presentes en la disolución absorbente pueden dar las siguientes reacciones:

$$CO_3^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HCO_3^- \rightleftharpoons CO_{2(ac)} + OH^- \qquad [2.168]$$

$$SO_{2(ac)} + HCO_3^- \rightleftharpoons HSO_3^- + CO_{2(ac)} \qquad [2.169]$$

$$CO_{2(ac)} \rightleftharpoons CO_{2(g)} \qquad [2.170]$$

$$SO_{2(ac)} + SO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2\ HSO_3^- \qquad [2.171]$$

El producto final de los procesos de desulfuración total es el sulfato cálcico que cristaliza sobre los núcleos sólidos presentes en la suspensión. Cuando se emplea carbonato cálcico la suspensión contiene, normalmente, $Ca(OH)_{2(s)}$, $CaSO_{3(s)}$, $CaCO_{3(s)}$ y cenizas capturadas de la corriente de gases.

En los procesos de desulfuración que utilizan suspensiones de calcio o calcio-magnesio se considera normalmente que cada uno de los procesos consta de varias etapas: absorción de SO_2 o absorción simultánea de SO_2 y O_2, absorción de O_2 y oxidación del S^{IV} y, finalmente, separación del producto obtenido, yeso, de la disolución madre. Los equipos de absorción pueden ser torres de absorción, venturi y también spray seco. En estos últimos absorbedores la suspensión es dispersada con pulverizadores a presión o discos rotantes.

Pasiuk-Bronikowska y Bronikowski (1991) también consideran un mecanismo de absorción de gases acompañado por una reacción del siguiente tipo:

$$G + \nu R \longrightarrow \text{productos} \qquad [2.172]$$

donde G es SO_2 u O_2 acuoso obtenido por la reacción:

$$G_{(gas)} \longrightarrow G \qquad [2.173]$$

y R es un soluto obtenido del sólido R_s que es escasamente soluble, tal como $Ca(OH)_2$ y $CaCO_3$ o $CaSO_3$:

$$R_s \longrightarrow R \qquad [2.174]$$

Es posible distinguir varias etapas, que en términos del modelo de la película, son:

1.- Difusión del reactivo G desde la fase gaseosa a la superficie del líquido.
2.- Disolución de las partículas sólidas de reactivo R en la capa límite y el volumen de disolución.
3.- Difusión de G y R hacia el lugar de reacción.
4.- Reacción química.

La velocidad de absorción de gases viene determinada por la relación entre velocidades de estas etapas particulares.

Cuando la concentración de dióxido de azufre es menor del 0,2 % en volumen y el absorbente utilizado es alcalino, la principal resistencia a la transferencia de materia se encuentra en la fase gaseosa. El valor de la resistencia depende de la hidrodinámica del absorbedor. Cuando la concentración de dióxido de azufre es mayor del 0,2 % en volumen ha de tenerse en cuenta la resistencia a la transferencia de materia en el seno de la fase líquida.

A medida que se realiza la absorción coexisten distintas sustancias; una de ellas es el producto directo de la absorción del SO_2, $CaSO_3.1/2H_2O$, otras son el $CaSO_4.2H_2O$ (yeso), producido por la autoxidación del sulfito, y cenizas. Todas ellas juegan un importante papel en los procesos considerados cuando sus concentraciones empiezan a ser suficientemente elevadas. Normalmente, el contenido en sólidos de las suspensiones de calcio no supera el 15 % en peso.

La influencia de estas partículas se puede resumir en:

1.- La disolución de las partículas de $Ca(OH)_2$ y $CaCO_3$ suministran el reactivo para el SO_2 en la fase líquida. Análogamente, las partículas de $CaSO_3$ se disuelven dependiendo de la extensión de la autoxidación del sulfito-azufre.
2.- La velocidad de absorción de SO_2 y O_2 puede depender de la velocidad de disolución del $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$ y $CaSO_3$. La cinética de estos últimos procesos, viene determinada no sólo por la naturaleza del sólido sino también por su cantidad en el líquido y por las dimensiones y forma de las partículas.
3.- Las partículas sólidas en una suspensión son núcleos de cristalización para los productos sólidos, por ejemplo, $CaSO_3$ y $CaSO_4$.
4.- La adsorción del catalizador, de la reacción de oxidación del S^{IV}, disuelto sobre las partículas presentes puede disminuir la velocidad de autoxidación.

5.- La disolución de las cenizas puede introducir otras sustancias extrañas a la suspensión que inhiban o catalicen la autoxidación del S^{IV}.

6.- Las partículas afectan a la transferencia de materia de los reactivos dentro del absorbente como resultado del aumento de la viscosidad efectiva. De este modo, el coeficiente de transferencia de materia en la fase líquida en una suspensión es normalmente menor que en un líquido claro. Sólo cuando la cantidad de sólidos es menor del 10 %, la influencia sobre el valor de k_L puede ser despreciable.

7.- Las partículas de suspensión de calcio son fácilmente aglomerables. Si estos aglomerados se pegan a la pared del absorbedor y tuberías disminuirían sus secciones transversales, con el resultado de cambios no deseados de la hidrodinámica del absorbedor.

Todo lo anterior indica que las partículas en suspensión pueden afectar a la velocidad de los procesos de desulfuración oxidativa por lo que la disolución de los sólidos debe ser tratada detalladamente.

La teoría de la película, para un gas que se absorbe químicamente en una suspensión, muestra que puede haber perfiles de concentración influenciados por la presencia de partículas sólidas de un reactivo en la fase líquida. Esto es importante para comprender cómo son deformados los perfiles, puesto que su forma es decisiva para algunos aspectos de los procesos de desulfuración oxidativa como pueden ser:

(i) la velocidad de absorción de dióxido de azufre alcanzable

(ii) la posible contribución de la autoxidación del sulfito en las reacciones químicas que tienen lugar, principalmente en la película de líquido adyacente a la interfase gas-líquido

(iii) la precipitación de los productos de desulfuración, $CaSO_3$ y $CaSO_4$ en condiciones de deposición mínima sobre la superficie del $Ca(OH)_2$ o del $CaCO_3$.

Uchida y Wen (1977) y Uchida y Akahari (1985) clasifican la absorción en dos categorías dependiendo de la importancia de la disolución del sólido sobre los perfiles de concentración de los reactivos en las proximidades de la interfase gas-líquido.

Aunque no se han encontrado en bibliografía modelos rigurosos que reflejen el mecanismo de una reacción rápida entre un gas y las partículas sólidas disueltas, es obvio que la velocidad de disolución del sólido puede jugar un papel importante, como en el caso de una reacción instantánea. Esta velocidad está directamente relacionada con el tamaño de las partículas sólidas.

La distribución de tamaños de partícula en suspensiones de cal, carbonato cálcico y dolomita es el resultado del pretratamiento mecánico de estos materiales puros. El tamaño de las partículas sólidas obtenidas por precipitación química, como es el caso del $CaSO_3$, depende de las condiciones de cristalización.

Por tanto, cuando el SO_2 y el O_2 son absorbidos simultáneamente, la velocidad de absorción de este último puede verse fuertemente influenciada por el dióxido de azufre, por determinación de las condiciones de autoxidación. Esto conlleva principalmente a la precipitación de $CaSO_3$, sustrato de la autoxidación, y a la hidrólisis de los iones de los metales de transición que son los catalizadores de la autoxidación. Un parámetro común es el valor del pH en el lugar donde se produce las reacciones simultáneas.

La reacción:

$$SO_2 + OH^- \longrightarrow HSO_3^- \qquad [2.175]$$

causa una disminución del pH con la distancia de penetración del SO_2 en la suspensión de calcio. Los perfiles típicos de concentración de los iones hidrógeno en la película de líquido adyacente a la interfase gas-líquido indican que, cuando el dióxido de azufre es absorbido por la suspensión de $Ca(OH)_2$, la posible caída del valor del pH inicial puede ser significativa para la autoxidación simultánea. Este valor máximo es la diferencia entre el pH, alrededor de 12, de la suspensión saturada con $Ca(OH)_2$ y el pH, de casi 7, de la disolución saturada con $CaSO_3$ ($Ca(OH)_2$ utilizado completamente), si no hay otros componentes que cambien el pH. El pH puede además disminuir cuando el dióxido de azufre es absorbido en la suspensión de $CaSO_3$, para formar bisulfito cálcico. La bajada del pH afecta particularmente a la distribución de tamaños del $CaSO_3$ y a la cinética de la autoxidación intrínseca.

Teniendo en cuenta la eficacia de la eliminación del dióxido de azufre, la absorción de este gas debería realizarse en suspensiones alcalinas de calcio; sin

embargo, una alcalinidad alta causa serias restricciones con respecto a la oxidación del sulfito cálcico resultante, cuando la reacción se realiza simultáneamente con absorción de dióxido de azufre. Dos restricciones son especialmente importantes, ya que determinan la cinética de autoxidación bajo las condiciones que prevalecen en las unidades de absorción de SO_2:

(i) Un muy reducido nivel de la concentración alcanzable de sulfito en la suspensión, todo lo más, igual a la solubilidad del $CaSO_3$

(ii) Una reducida solubilidad de los hidróxidos de los metales de transición u óxidos hidratados, a fin de que la concentración del catalizador de la autoxidación esté fuertemente limitada.

Estas restricciones son tan severas que la posibilidad de oxidación de S^{IV} no se puede alcanzar a una velocidad comparable a la de la absorción de SO_2, a menos que se intenten algunas alteraciones en el sistema para incrementar tanto la concentración de S^{IV} como la de catalizador. Esto es posible siguiendo diferentes vías de "solubilización".

Normalmente, el sulfito cálcico producido en los sistemas húmedos de lavado de SO_2 que emplean CaO o $CaCO_3$ cristaliza como $CaSO_3 \cdot 1/2\ H_2O$. Su solubilidad, bajo estas condiciones, está representada por el producto de solubilidad igual a $3{,}5 \cdot 10^{-7}$ $mol^2\ L^{-2}$ a 25 °C. Otros valores del producto se encuentran en el rango de $1{,}3 \cdot 10^{-7}$ a $4{,}5 \cdot 10^{-7}$ $mol^2\ L^{-2}$. La solubilidad fisica del $CaSO_3$ en agua se encuentra alrededor de $7\text{-}8 \cdot 10^{-4}$ mol L^{-1} a 25 °C. Las concentraciones de S^{IV} en el equilibrio pueden aumentarse químicamente, por ejemplo, por complejación de iones. Los pares iónicos en los que se incluye S^{IV} (por ejemplo $CaHSO_3^+$, $MgSO_3$, $MgHSO_3^+$, $NaSO_3^-$), así como las especies Ca-ligandos orgánicos, pueden contribuir al aumento de la solubilidad de $CaSO_3$.

Además, el $CaSO_4$, que es el producto de la autoxidación del $CaSO_3$, reduce la solubilidad del $CaSO_3$. La diferencia entre la concentración real de $CaSO_4$ y la de saturación se representa por el coeficiente γ_{CaSO_4} definido como:

$$\gamma_{CaSO_4} = \frac{\left(a_{Ca^{2+}}\right)\left(a_{SO_4^{2-}}\right)}{K_{CaSO_4}} \qquad [2.176]$$

Para una disolución saturada con respecto a $CaSO_4$, $\gamma_{CaSO_4} = 1$, en ausencia de $CaSO_4$, $\gamma_{CaSO_4} = 0$.

La solubilización de iones metálicos de transición requiere más precauciones, debido a que la complejación de los iones metálicos puede provocar inhibición de la autoxidación. Hasta el momento, se conoce poco de la complejación de metales aplicada a la autoxidación de SO_2. Sin embargo, no hay duda de que la concentración total de las especies metálicas en el equilibrio, como hidróxidos sólidos del metal de transición, es muy pequeña en el rango de valores de pH importantes para una más efectiva absorción de dióxido de azufre. Por ejemplo, la concentración total de Co^{II}, Mn^{II} y Fe^{II}, como hidróxidos sólidos del metal correspondiente, es mínima a pH entre 10,4 y 12,7 para 24 °C, siendo aproximadamente de $4 \cdot 10^{-7}$ mol $\cdot L^{-1}$ para Co^{II}, $2 \cdot 10^{-6}$ mol $\cdot L^{-1}$ para Mn^{II} y $1 \cdot 10^{-7}$ mol $\cdot L^{-1}$ para Fe^{II}.

Otro fenómeno que puede influir en la concentración de catalizador disuelto es la adsorción de iones metálicos sobre las partículas sólidas suspendidas en la suspensión absorbente de oxígeno; así, por ejemplo, el porcentaje de manganeso capturado en $CaSO_3$ y $CaSO_4$ precipitado durante la autoxidación es linealmente proporcional a la cantidad de Ca precipitado.

La cinética de autoxidación de dióxido de azufre varía dependiendo de las velocidades relativas de las etapas de reacción y de la difusión de oxígeno. El proceso se puede realizar en condiciones drásticamente diferentes. Cuando el lavado de la corriente gaseosa en una suspensión de CaO tiene lugar con oxidación forzada, presiones parciales de oxígeno de (correspondiente al oxígeno en aire) 0.2 atm., y concentración arbitraria de catalizador, la concentración de sulfito solubilizado es dos órdenes de magnitud mayor que cuando tiene lugar a presiones parciales de oxígeno de 0.04-0.07 atm y una concentración de ion metálico de transición y de cenizas volantes a nivel de impurezas.

Es evidente que la autoxidación de sulfito/bisulfito cálcico catalizada con manganeso discurre a una velocidad finita, no muy alta en comparación con la velocidad de transferencia difusional del oxígeno alcanzada en reactores típicos gas-líquido (suspensiones); esto implica un tiempo de residencia de la suspensión considerable y el uso de reactores tanque agitado con tiempos de residencia entre 5 y 20 s. Para los lavadores venturi o absorbedores spray, el tiempo es inferior a 1 s.

Bajo estas condiciones, sólo una pequeña cantidad de sulfito puede ser oxidada. Esto explica por qué la absorción de SO_2 y oxígeno en suspensiones de calcio se realiza frecuentemente en etapas separadas, con los parámetros óptimos de cada una de ellas para un proceso de absorción particular.

Las velocidades de autoxidación de sulfito cálcico, en un reactor gas-líquido con un coeficiente de transferencia de materia de la fase líquida k_L, igual a $1,5 \cdot 10^{-5}$ m $\cdot$ s^{-1}, se obtuvieron en un absorbedor de laboratorio de interfase gas-líquido plana para el caso de que el coeficiente de transferencia de materia de la fase gaseosa, k_G, en el lado del gas no influya en la velocidad de autoxidación (se utilizó oxígeno puro). El $Fe_2(SO_4)_3$ es un catalizador menos efectivo que el sulfato de manganeso, $MnSO_4$, a temperatura ambiente y pH$\leq$ 7. Por lo tanto, bajo las condiciones hidrodinámicas caracterizadas por k_L y k_G descritas anteriormente y a una concentración de metal igual a 0,060 mol $\cdot$ L^{-1} la oxidación del sulfito/bisulfito cálcico catalizada por manganeso puede realizarse a bajas concentraciones de S^{IV} en el régimen de reacción rápida y con absorción de oxígeno. No obstante, la autoxidación catalizada con hierro transcurre en el régimen difusional. En cada caso, la velocidad de absorción física del oxígeno excede al consumo de oxígeno debido a la autoxidación, por lo que la velocidad de transformación de sulfito/bisulfito cálcico a sulfato empieza a no verse afectada por el transporte de oxígeno. Para el hierro, se observa también un orden de reacción del S^{IV} de 1,5, pero la constante K_{obs} es igual a 0,019 $dm^{3/2}$ $mol^{-1/2}$ s^{-1} a 26°C.

Es importante indicar que a altas concentraciones de S^{IV}, alcanzables en disoluciones fuertemente ácidas, la autoxidación catalizada por manganeso disminuye bruscamente. Este fenómeno puede ser explicado en base a la complejación de Mn.

La eliminación de dióxido de azufre por absorción en suspensiones acuosas de compuestos de calcio, aunque viable comercialmente (neutralizar SO_2 y producir yeso), aún necesita ser mejor estudiada con respecto al problema de la oxidación del sulfito. Especialmente, el punto débil es la baja solubilidad del sulfito cálcico bajo condiciones de absorción de dióxido de azufre.

2.4.- ABSORCION DE SO_2 EN DISOLUCIONES DE NaOH

La eliminación de SO_2 de mezclas gaseosas por contacto con disoluciones acuosas de hidróxidos alcalinos es un importante proceso industrial de absorción para el control de la contaminación atmosférica. Sin embargo, han sido muy pocos los estudios de los mecanismos de absorción química para el sistema de iónico SO_2-OH^-. Goettler (1967) discutió los mecanismos de absorción química para el sistema dióxido de azufre-hidróxido sódico en un trabajo que recogía los resultados de la investigación teórica y experimental de la absorción simultánea de dióxido de azufre y dióxido de carbono en disoluciones acuosas de hidróxido. Este autor propuso un modelo basado en la suposición de reacción instantánea de dos etapas entre el SO_2 y los iones OH^- y formación de dos planos de reacción en el interior de la fase líquida. Sin embargo, no intenta la comprobación experimental directa del modelo. Onda y col. (1971) absorbe SO_2 en gel agar-agar que contiene hidróxido sódico o sulfito sódico con tiempos de exposición del líquido muy grandes en el rango de 900 a 9000 s. Estos autores estudiaron principalmente el comportamiento del movimiento del plano de reacción observando el cambio de posición del plano coloreado en la disolución de gel que contenía un indicador. Los resultados experimentales para el sistema SO_2-NaOH son concordantes con las predicciones de la teoría de la penetración basada en el modelo de dos planos de reacción propuesta por Hikita y col. (1972).

Hikita y col. (1977) midieron la velocidad de absorción a 25°C de SO_2 puro en disoluciones acuosas de bisulfito sódico, hidróxido sódico y sulfito sódico con y sin agente de superficie activo utilizando una columna de jet líquido. Para el sistema SO_2-NaOH, la velocidad de absorción en la disolución sin agente de superficie activo fue mayor que en la disolución con agente de superficie activo siendo la diferencia entre ambas velocidades de absorción mayor a medida que se aumenta la concentración de hidróxido sódico y los tiempos de exposición del líquido. Esta mayor velocidad de absorción observada en el caso de disolución sin agentes de superficie activos se atribuye a turbulencia interfacial, presumiblemente producida por gradientes de tensión superficial durante los procesos de absorción química.

La absorción de SO_2 en disoluciones acuosas de hidróxido sódico está acompañada por una reacción instantanéa de dos etapas entre el SO_2 disuelto y los iones OH^- de la disolución, encontrándose concordancia de los datos de velocidad de

absorción con las predicciones teóricas basadas en el modelo de dos planos de reacción propuesto por Hikita y col. (1972).

Cuando el SO_2 es absorbido en una disolución acuosa alcalina, se pueden considerar las dos reacciones siguientes:

$$SO_2 + OH^- \rightleftharpoons HSO_3^- \qquad [2.177]$$

$$HSO_3^- + OH^- \rightleftharpoons SO_3^{2-} + H_2O \qquad [2.178]$$

los valores de las constantes de equilibrio para las reacciones [2.177] y [2.178] son respectivamente:

$$K_1 = \frac{[HSO_3^-]}{[SO_2][OH^-]} = 1{,}7 \cdot 10^{12}\ \text{L/mol} \qquad [2.179]$$

$$K_2 = \frac{[SO_3^{2-}]}{[HSO_3^-][OH^-]} = 6{,}2 \cdot 10^{6}\ \text{L/mol} \qquad [2.180]$$

a 25 °C y a dilución infinita. Los valores fueron estimados a partir de las constantes de disociación de ácido sulfuroso, Dean (1973). La reacción [2.177] es muy rápida, con una constante de velocidad superior a 10^9 l/mol/s, Saal (1928). La reacción [2.178] tiene una constante de velocidad mucho mayor que la [2.177], además es una reacción de transferencia de protones, por lo que ambas pueden considerarse instantáneas.

En disoluciones concentradas de hidróxido, la reacción [2.177] va seguida por la [2.178]. De este modo, la reacción global es:

$$SO_2 + 2\ OH^- \longrightarrow SO_3^{2-} + H_2O \qquad [2.181]$$

Hikita y col. (1972) estudiaron el problema de absorción de gases acompañado por una reacción instantánea de dos etapas:

$$A + B \rightleftharpoons C \qquad [2.182]$$

$$C + B \rightleftharpoons E \qquad [2.183]$$

siendo las constantes de equibrio, K_1 y K_2 para las ecuaciones [2.182] y [2.183], muy grandes. Realizan un análisis del modelo teórico basado en la teoría de la penetración y encontraron que el mecanismo de absorción química en este caso depende solamente del cociente de las constantes de equilibrio, K_1 / K_2. En el caso límite en el que $K_1 / K_2 \longrightarrow \infty$, los dos planos de reacción se forman en el interior del líquido y la reacción $A + E \rightleftharpoons 2\ C$ (suma de las reacciones [2.182] y [2.183] en dirección inversa) y la reacción [2.181] tiene lugar irreversiblemente en el primer plano de reacción (situado cerca de la interfase gas-líquido) y en el segundo plano de reacción, respectivamente.

Brady (1987) describe un proceso de lavado de dos etapas que utiliza hidróxido sódico o carbonato sódico como neutralizantes químicos de las emisiones de SO_2 y SO_3 para eliminar los contaminantes de las corrientes gaseosas que preceden a los procesos de absorción de CO_2. Los procesos de absorción de aminas están afectados negativamente por el SO_2 de las corrientes gaseosas, siendo deseable reducir su concentración a valores inferiores a los 5 ppm (vol.). En los procesos convencionales de desulfuración de corrientes gaseosas no se llegan a alcanzar estos niveles, pero con un control apropiado del pH, fuerza iónica, velocidad de recirculación del líquido y compuestos alcalinos de sodio se pueden alcanzar estas concentraciones de salida. Cuando la concentración de SO_2 absorbido es suficientemente grande como para alcanzar un valor económico, la disolución residual puede ser regenerada en procesos de doble álcali haciéndola reaccionar fuera del sistema de lavado con compuestos de calcio.

Las reacciones químicas que tienen lugar son:

Absorción

$$SO_2 + H_2O \longrightarrow H_2SO_3 \qquad [2.184]$$

$$SO_2 + NaOH \longrightarrow NaHSO_3 \qquad [2.185]$$

$$SO_2 + 2\ NaOH \longrightarrow Na_2SO_3 + H_2O \qquad [2.186]$$

$$SO_2 + H_2O + Na_2SO_3 \longrightarrow 2\ NaHSO_3 \qquad [2.187]$$

Oxidación

$$2\ Na_2SO_3 + O_2 \longrightarrow 2\ Na_2SO_4 \qquad [2.188]$$

Adición química

$$NaOH + NaHSO_3 \longrightarrow Na_2SO_3 + H_2O \qquad [2.189]$$

Regeneración doble-álcali

$$CaO + H_2O + Na_2SO_3 \longrightarrow CaSO_3 + 2\ NaOH \qquad [2.190]$$

$$CaO + NaHSO_3 \longrightarrow CaSO_3 + NaOH \qquad [2.191]$$

$$Ca(OH)_2 + Na_2SO_3 \longrightarrow CaSO_3 + 2\ NaOH \qquad [2.192]$$

$$Ca(OH)_2 + NaHSO_3 \longrightarrow CaSO_3 + NaOH + H_2O \qquad [2.193]$$

Otro método que se ha probado en algunas plantas de producción de energía eléctrica es el de doble álcali, LaMantia y col. (1974 y 1975) y Gall y Piasecki (1975), en el que se utilizan disoluciones de NaOH y se regenera el reactivo mediante una suspensión de cal. Durante la etapa de absorción tienen lugar en un lavador las reacciones de neutralización:

$$2\ NaOH + H_2SO_3 \longrightarrow Na_2SO_3 + 2\ H_2O \qquad [2.194]$$

$$Na_2SO_3 + H_2SO_3 \longrightarrow 2\ NaHSO_3 \qquad [2.195]$$

aunque parte del sulfito es oxidado a sulfato, según el exceso de aire utilizado en la combustión. Puesto que todas las sales formadas son solubles no hay precipitación y la disolución que abandona el lavador pasa a un tanque de reacción donde se pone en contacto con una suspensión de cal y tienen lugar las reacciones:

$$NaHSO_3 + Ca(OH)_2 \longrightarrow NaOH + CaSO_3 + H_2O \qquad [2.196]$$

$$Na_2SO_3 + Ca(OH)_2 \longrightarrow 2\ NaOH + CaSO_3 \qquad [2.197]$$

$$Na_2SO_4 + Ca(OH)_2 \longrightarrow 2\ NaOH + CaSO_4 \qquad [2.198]$$

Después de separar los productos sólidos, en forma de lodos, la disolución clara se recircula al lavador, aunque hay que añadir reactivo fresco para reponer las pérdidas que tienen lugar en la separación anterior. Otro problema lo constituye, cuando hay un exceso de $Ca(OH)_2$, la presencia de Ca^{2+} en la disolución recirculada puede provocar precipitaciones de yeso en el lavador, donde la evaporación del agua puede ser importante, con el consiguiente riesgo de obstrucciones. Este riesgo suele minimizarse controlando las condiciones de operación del sistema y agregando Na_2CO_3 el cual reacciona con la cal disuelta:

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \longrightarrow 2\ NaOH + CaCO_3 \qquad [2.199]$$

según la reacción, se genera NaOH y la cantidad de Ca^{2+} disuelto se disminuye debido a la menor solubilidad del $CaCO_3$.

Uchida y col. (1978) en su estudio de los mecanismos de absorción de gases acompañados por reacciones y disolución de los sólidos en la fase líquida necesita conocer la concentración interfacial del gas disuelto tan exactamente como sea preciso. En la absorción de gases de baja concentración la resistencia de la película gaseosa a la transferencia de materia empieza a ser significativa. Para la obtención del coeficiente de transferencia de materia en la película gaseosa, se estudia la absorción de SO_2 de concentración 2000 ppm en disoluciones de NaOH a varias temperaturas y velocidades de agitación. Cuando la concentración de NaOH es mayor de 0,1 mol/l, la velocidad de absorción, a velocidad de agitación constante, es constante y la difusión en la película gaseosa es la etapa controlante de la velocidad. Los valores de k_G se obtienen, de este modo, para distintas velocidades de agitación en la absorción de 2000 ppm de SO_2 en una disolución 0,67 mol/l de NaOH a 20 °C.

Chan y Rochelle (1981), en sus experimentos de absorción de SO_2 en disoluciones acuosas, también determinaron el coeficiente de tranferencia de materia en la fase gaseosa, absorbiendo una mezcla de SO_2-N_2 en disoluciones de NaOH (0,7 a 1 M). El SO_2 disuelto reacciona instantánea e irreversiblemente con un gran exceso de reactivo en la interface gas-líquido. De este modo, la resitencia a la transferencia de materia en la fase líquida es despreciable. Los valores de $k_G a$ se calculan con las medidas de velocidad de absorción suponiendo que la fase gaseosa está completamente mezclada. Los valores obtenidos son independientes de la velocidad de flujo del gas y el efecto de la temperatura es despreciable.

Bjerle y col. (1972), en su estudio de absorción de SO_2 en suspensiones de $CaCO_3$ en un absorbedor jet-laminar, determina el coeficiente de transferencia de materia en la fase gaseosa por absorción de SO_2 diluido en NaOH 0,1 M, encontrando que la velocidad de agitación no influye en el valor calculado.

2.5.-OBJETO DE LA PRESENTE INVESTIGACIÓN

Siguiendo la línea de investigación que viene desarrollando el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Granada sobre "Desulfuración de gases de combustión", se han seleccionado como temas relevantes de investigación, por un lado, el estudio cinético de la absorción simultánea de SO_2 y O_2 en disoluciones acuosas con catalizadores de la reacción de oxidación y, por otro, la absorción de SO_2 desde mezclas de N_2 en suspensiones acuosas de carbonato cálcico.

Dentro del estudio de la absorción simultánea, se pretende completar un trabajo previo sobre absorción de SO_2 y O_2 en agua y en disoluciones con concentraciones reducidas de manganeso utilizando concentraciones elevadas de manganeso, y ensayando como catalizadores sulfatos de hierro II y cobre II y cloruros de hierro III y cobre I. Para ello, en todos los casos, se va a estudiar la cinética de los procesos que tiene lugar en la fase líquida utilizando mezclas de SO_2-O_2 para su absorción simultánea y un tanque agitado de área interfacial conocida como contactor gas-líquido.

Una vez fijado el volumen inicial de fase líquida en 0,2 L y las rpm en 400 se analizará, en primer lugar, el efecto de cada uno de los catalizadores sobre la cinética del proceso y, en segundo lugar, se compararán los resultados obtenidos con la finalidad de determinar qué catalizador o catalizadores influyen positivamente en el mismo. Para ello, se plantearán series experimentales en las que se analizará, por un lado, el efecto de la temperatura entre 10 y 40 °C y el de la concentración de catalizador hasta 0,75 M para el manganeso y, por otro, el efecto de la concentración hasta 0,4 M, a la temperatura de 20 °C, para el resto de catalizadores.

En el segundo de los estudios planteados, el referente a la absorción en suspensiones de carbonato cálcico, se va a analizar la cinética de proceso con la finalidad de seleccionar el tipo de contactor y las condiciones de operación más adecuadas para el mismo. Se determinará la influencia de las distintas variables sobre el proceso siendo los rangos a utilizar de 20 a 50 °C para la temperatura, 100 a 400 rpm para la agitación, 1 al 10 % para el porcentaje en peso de $CaCO_3$, menor de 25 µm, de 25 a 30 µm, de 30 a 37 µm y mayor de 37 µm para el tamaño de partículas de $CaCO_3$ y el 4 y 8 % para la fracción volumétrica de SO_2 en la mezcla gaseosa manteniendo un caudal total de N_2-SO_2 de 1000 cm^3/min.

Al igual que en el caso de la absorción simultánea, se empleará como contactor gas-líquido un tanque agitado, discontinuo con respecto a la suspensión y continuo con respecto a la fase gaseosa, y con área interfacial conocida.

Por último, para completar el análisis de la absorción de SO_2 en suspensiones acuosas, se va a experimentar con la absorción de este gas en disoluciones de hidróxido sódico con objeto de establecer el coeficiente de transferencia de materia en la fase gaseosa en función de la presión parcial del SO_2 y de la temperatura. Los rangos de las variables a ensayar serán de 20 a 50 °C para la temperatura, 100 a 400 rpm para la agitación, el 4 y 8 % para la fracción volumétrica de SO_2 en la mezcla gaseosa N_2-SO_2 y de 0,25 a 0,5 N para la concentración de la disolución. Como contactor gas-líquido se empleará el mismo que el utilizado anteriormente para el caso de la absorción en suspensiones de carbonato cálcico.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1.- PRODUCTOS UTILIZADOS

Las características de los productos utilizados son las siguientes:

- Acetato de sodio anhidro, purísimo, Panreac, 98%.
- Iodo resublimado, purísimo, Panreac, 99%.
- Tiosulfato de sodio 5-anhidro, purísimo, Panreac.
- Carbonato de sodio, pro-análisis, Merck, >99,95%.
- Almidón, pro-análisis, Merck.
- Ioduro de potasio, para análisis, Panreac.
- Dicromato de potasio, pro-análisis, Merck, >99,5%.
- Alcohol n-amílico, Carlo Erba.
- Anhídrido sulfuroso, Oxhídrica Malagueña, envasado en balas de acero a 50 atm., 99,98%.
- Oxígeno, Oxhídrica Malagueña, envasado en balas de acero a 150 atm., 99%.
- Nitrógeno, Oxhídrica Malagueña, envasado en balas de acero a 150 atm., 99 %.
- Ácido clorhídrico, reactivo analítico, Quimón, 37,5%.
- Sulfato de hierro II 7-hidrato, purísimo, Panreac, 98%.
- Sulfato de cobre II 5-hidrato, purísimo, Panreac, 98,5%.
- Sulfato de hierro III n-hidrato, purísimo, Carlo Erba, 98,5%.
- Cloruro de hierro III, purísimo, Probus, 98,5%.
- Cloruro de cobre I,

- Cloruro de sodio, químicamente puro, Probus.
- Glicerina, purísima, Panreac.
- Alcohol etílico, grado técnico, Montplet y Esteban S.A., 96%.
- Cloruro de bario 2-hidrato, purísimo, Panreac, 99%.
- Disoluciones tampón, 7.02 y 4.00, Crison.

3.2.- INSTALACIÓN EXPERIMENTAL

3.2.1.- Experimentos realizados en la absorción simultánea de SO_2 y O_2 en disoluciones de catalizadores

El esquema de la instalación experimental se recoge en la figura 3.1. El SO_2 procede de la bala de acero (1) equipada con un manorreductor que permite una regulación fina del caudal mediante una válvula de aguja. El oxígeno procede de una bala de acero (2), igualmente equipada con un manorreductor para regular el caudal.

La medida de los caudales de SO_2 y O_2 se realiza mediante los diafragmas (3) intercalados en la conducción midiendo la diferencia de presión entre ambos lados del orificio con un manómetro diferencial de dos líquidos, agua y alcohol n-amílico (4), la temperatura con un termómetro próximo al estrechamiento y la sobrepresión atmosférica mediante un manómetro de mercurio (5).

A continuación, el SO_2, pasa por un frasco borboteador que contiene agua destilada (6), sumergido en un baño termostatado a la misma temperatura de experimentación, para conseguir, de esta manera, aproximar la temperatura del gas a la del experimento y al mismo tiempo que quede saturado de humedad con respecto a la fase líquida antes de su entrada al reactor, al objeto de que no exista resistencia a la transferencia de materia en la fase gaseosa. Posteriormente, existe una bifurcación, con las correspondientes llaves, que permite que el gas entre en el reactor (7) o bien que circule por la conducción (8).

Como dispositivo de contacto gas-líquido se utiliza un reactor de vidrio de una capacidad máxima de 250 cm^3 y con una llave, provista de válvula de teflón, en su parte inferior que permite la toma de muestras. El reactor está encamisado con lo que se consigue, mediante la circulación de agua procedente del baño termostatado, mantener la temperatura del experimento en el valor deseado.

El reactor posee una tapa separable provista de cinco bocas esmeriladas que permiten la instalación de diferentes accesorios:

- Varilla de agitación de vidrio accionada por un agitador Heidolph RZR-2000 regulable hasta 700 rpm. (9).
- Manómetro de mercurio (10) y termómetro (11) que permiten medir respectivamente la sobrepresión atmosférica y la temperatura en el interior del reactor.
- Electrodo combinado, tipo Ingold, sensible y específico a los hidrogeniones y compuesto por uno de referencia de Ag-AgCl y otro indicador de hilo de platino, conectado a un pHmetro digital (12), pH/mV-meter digit 501-CRISON, que permite disponer en cada experimento de la variación del pH con el tiempo, medido este último mediante un cronómetro digital.

Para la correcta medida del pH, el electrodo se conserva introducido en agua destilada o en KCl 3 M, regenerándolo cada semana con HCl al 10% durante 24 horas. Antes de su utilización se debe limpiar con abundante agua destilada y secar su superficie suavemente con papel de filtro y, finalmente, calibrarlo antes de cada experimento, utilizando para ello, dos disoluciones tampón CRISON de pH 7,02 y 5/4,00 a 20°C.

En la parte final de la instalación experimental se dispone de un medidor de burbuja de jabón (13) que permitió calibrar los diafragmas durante la puesta a punto del montaje, seguido de un recipiente (14) que contiene una disolución concentrada de NaOH, en el que se hace burbujear el gas para eliminar el SO_2 no absorbido. Toda la instalación, a excepción de las balas y manómetros, se encuentra en el interior de una vitrina provista de extractor para evitar el riesgo de fugas accidentales y para eliminar el SO_2 no absorbido en el recipiente (14).

Todos los experimentos se iniciaron con 200 cm^3 de disolución en el reactor y con una velocidad de giro en el agitador que se mantuvo constante e igual a 400 rpm.

Al objeto de determinar el área interfacial, A_i, se han realizado varias series de experimentos variando el volumen inicial del reactor y el incremento de volumen que se agrega para cada velocidad de agitación utilizada. El procedimiento es el siguiente: se mide, frente a una referencia fija, la altura de la superficie del líquido en agitación con la varilla, el termómetro y el electro de pH sumergidos; a continuación se añade un volumen determinado, incremento de volumen, y se vuelve a medir la nueva altura de la superficie. El cociente entre los incrementos de volumen y de altura proporciona el área interfacial.

Este método tiene muchos errores debido a la dificultad de apreciar la superficie del líquido en un reactor encamisado, por lo que el área determinada, aunque sea media de muchos experimentos, sólo es aproximada. El valor obtenido para la velocidad de agitación empleada en todos los experimentos, 400 rpm, es de 55 cm^2.

3.2.2.- Experimentos de absorción de SO_2 en suspensiones de carbonato cálcico y disoluciones de NaOH

Toda la instalación (Fig 3.2) coincide con la utilizada para los experimentos de absorción en disoluciones de catalizadores a excepción del recipiente de reacción que posee una capacidad máxima de 750 cm^3 , en el que se han introducido 500 cm^3 de suspensión con un porcentaje de sólidos del 1 al 5% o de disolución de NaOH de concentración conocida. La tapa separable, en este caso, está provista, además de las cinco bocas esmeriladas indicadas en el montaje descrito anteriormente, de una boca para toma de muestras y adición de ácido (15). A la varilla de agitación

se le incorporó una hélice de vidrio en la fase gaseosa para aumentar la agitación y así disminuir la resistencia a la transferencia de materia en la misma.

El área interfacial se ha determinado siguiendo el mismo procedimiento que en al apartado anterior obteniéndose un valor de $A_i = 67\ cm^2$.

3.2.3.- Medida de caudales

Para la medida de caudales de SO_2 y O_2 (absorción en disoluciones de catalizadores) y de SO_2 y N_2 (absorción en suspensiones de $CaCO_3$ y disoluciones de NaOH) en cada experimento se utilizan los diafragmas de vidrio intercalados en la conducción y conectados a los manómetros diferenciales de dos líquidos.

Para el calibrado de los diafragmas se conecta el medidor de burbujas de jabón (13), de manera que los gases no pasan por el frasco borboteador (6) y así obtener el caudal volumétrico de los mismos libre de humedad. Mediante las válvulas de aguja se fija el caudal del gas que corresponda, se determina con el medidor de burbujas, y se anotan la diferencia de altura en el manómetro diferencial Δh en cm, la temperatura del estrechamiento, T_e en °C, y la sobrepresión en el mismo, P_e en mm de Hg.

Los datos obtenidos se pueden correlacionar mediante la ecuación:

$$Q = C_M \left[\Delta h_m \, \Delta \rho \, \frac{T_e}{P_e} \right]^n \qquad [3.1]$$

deducida a partir de la teórica correspondiente a un diafragma y donde $\Delta \rho$ es la diferencia de densidades entre los dos líquidos manométricos, alcohol n-amílico y agua, respectivamente saturados uno en otro.

Mediante una picnometría se han determinado las densidades a diferentes temperaturas del alcohol n-amílico saturado en agua, ρ_A, y del agua saturada en alcohol n-amílico, ρ_B, valores que se recogen en la siguiente tabla:

Temperatura °C	ρ_A, g/cm^3	ρ_B, g/cm^3
23	0,8304	0,9945
25	0,8290	0,9940
28	0,8267	0,9930

A partir de estos valores se puede determinar por regresión lineal, que:

$$\Delta\rho = \rho_B - \rho_A = 0{,}150446 + 0{,}000548 \cdot T_e \qquad [3.2]$$

ecuación que se utiliza para calcular $\Delta\rho$ en la [3.1] empleando la temperatura correspondiente al estrechamiento, T_e, en °C.

En las tablas 3.1 a 3.4 se recogen los valores de Q, Δh_m, T_e y P_e correspondientes al calibrado de los diafragmas utilizados en esta investigación (SO_2, O_2 y N_2-aire). Estos valores se han ajustado a la ecuación [3.1] de la forma:

$$\log Q = \log C_M + n \log \left[\Delta h_m \, \Delta\rho \, \frac{T_e}{P_e} \right] \qquad [3.3]$$

Así en las figuras 3.3 a 3.6 se representan los valores de (log Q) frente a los de (log ($\Delta h_m \cdot \Delta\rho \cdot T_e/P_e$)) para los diafragmas utilizados. Los valores de C_M y n obtenidos para cada diafragma son:

	Disoluciones de catalizadores		Suspensiones de $CaCO_3$ y disoluciones de NaOH	
	SO_2	O_2	SO_2	N_2-aire
C_M	344,874	861,172	62,250	893,347
n	0,567	0,531	0,632	0,539

3.2.4.- Procedimiento de trabajo

a) Absorción simultánea de SO_2 y O_2 en disoluciones de catalizadores

Todos los experimentos se realizaron con un caudal total de SO_2 y O_2 de 1000 cm^3/min, siendo la relación de caudales SO_2 / O_2 de 1/9. Una vez fijada la temperatura de trabajo se procede de la siguiente manera:

Se llena el frasco borboteador con agua destilada y el reactor con la disolución del catalizador, se conecta el agitador y el sistema de termostatación, a la vez que se calibra el electrodo de pH, que posteriormente se introduce en la disolución. Desviando la corriente gaseosa por el bypass se fijan los caudales de SO_2 y O_2 utilizando para ello la diferencia de altura obtenida en el manómetro diferencial, la sobrepresión atmosférica y la temperatura correspondiente al diafragma de cada gas. Una vez saturada con el agua destilada del borboteador se hace pasar la corriente gaseosa por el reactor y se comienza a contar el tiempo.

Para tomar las muestras del reactor, a los tiempos deseados, se abre la llave de la parte inferior del mismo y se recoge sobre un erlenmeyer, previamente tarado, con un determinado volumen de disolución de I_2, que se tapa rápidamente para evitar la desorción del SO_2, y se pesa para obtener por diferencia de pesada la cantidad de muestra extraída, posteriormente se analiza por valoración por retroceso

con $Na_2S_2O_3$, para determinar el contenido total de SO_2. Las muestras para la determinación de sulfatos totales se toman simultáneamente a las anteriores, si bien hay que tomar mayores precauciones para que la oxidación del SO_2, en presencia del catalizador, no se produzca una vez que han sido tomadas; el procedimiento operatorio se detalla en el apartado 3.3.2.

Al final del experimento, junto con la toma de muestras, se realiza una picnometría para determinar la densidad de la disolución en función de la concentración de los distintos componentes.

b) Absorción de SO_2 en suspensiones acuosas de carbonato cálcico

Una vez introducida el agua destilada en el reactor y alcanzada la temperatura de trabajo se calibra el pHmetro y se adiciona el sólido. Se determina el pH inicial y la densidad de la suspensión y se inicia el paso de la mezcla gaseosa de N_2 y SO_2, con caudal total de 1000 cm^3/min, a la correspondiente fracción volumétrica de SO_2 prefijada. Con un intervalo de 10 minutos, se toman simultáneamente dos muestras de la suspensión al objeto de determinar la cantidad total de SO_2 absorbido y la fracción que ha precipitado como $CaSO_3$. El proceso analítico seguido es el siguiente:

- Una muestra se recoge sobre I_2 y por retroceso con $Na_2S_2O_3$ se determina la cantidad de SO_2 total absorbido.
- La otra, se hace pasar rápidamente a través de un filtro de 0,45 µm de tamaño de poro, separando de esta manera el precipitado, compuesto por el $CaCO_3$ que no se ha disuelto y el $CaSO_3$ formado. El filtro se introduce en una estufa a 100°C durante 24 horas para determinar el peso seco de la muestra y posteriormente se introduce en un erlenmeyer con 20 mL de I_2 (al que se adicionan 15 mL de HCl concentrado para acelerar la disolución del precipitado) y se valora por retroceso con $Na_2S_2O_3$ contrastado. De esta forma se determina el SO_2 total precipitado en forma de $CaSO_3$.

c) Absorción de SO_2 en disoluciones de NaOH

Una vez introducida la disolución en el reactor y alcanzada la temperatura de experimentación, se calibra el pHmetro y se determina el pH inicial de la disolución y la densidad de la misma. Posteriormente, se hace pasar la mezcla SO_2-N_2 y se fija la fracción volumétrica de SO_2, siendo el caudal total de la mezcla de gases 1000 cm^3/min. A intervalos de 5 minutos durante una hora, se van anotando las medidas del pH y simultáneamente se toman dos muestras que posteriormente se analizan:

- La primera, una vez pesada, se valora con HCl contrastado para determinar, por retroceso, el SO_2 total en disolución.
- La segunda, también pesada y mediante análisis turbidimétrico, permite determinar la cantidad de SO_2 en forma de SO_4^{2-}.

Tabla 3.1.- Calibrado del diafragma de SO_2 para absorción en disoluciones de catalizadores

$T_e = 24°C$; $P_e = 10$ mm Hg ; $P_{atm.} = 708$ mm Hg

$$\Delta\rho = 0{,}150446 + 5{,}48 \cdot 10^{-4} \cdot T_e$$

Q, cm^3/min	Δh, cm	$[\Delta h \cdot \Delta\varrho \cdot T_e/P_e]$
481,93	27,4	1,8552
470,22	26,4	1,7874
449,10	24,0	1,6250
426,44	22,0	1,4895
410,68	20,4	1,3812
395,00	18,4	1,2458
370,83	16,2	1,0968
353,56	15,0	1,0156
338,22	13,6	0,9208
314,96	12,4	0,8396
285,17	10,6	0,7177
259,63	9,0	0,6094
243,41	7,6	0,5146
158,27	4,0	0,2708

Tabla 3.2.- Calibrado diafragma O_2 para absorción en disoluciones de catalizadores.

$$T_e = 25\,°C\ ;\ P_{atm.} = 708\ mm\ Hg$$

$$\Delta\rho = 0{,}150446 + 5{,}48 \cdot 10^{-4} \cdot T_e$$

P_e, mmHg	Q,cm^3/min	Δh,cm	$[\Delta h \cdot \Delta\varrho \cdot T_e/P_e]$
10	1265,8	29,0	1,9767
10	1257,9	29,.0	1,9767
10	1242,2	29,0	1,9767
10	1183,4	27,0	1,8404
10	1176,5	27,6	1,8813
10	1174,2	27,0	1,8404
10	1167,3	26,0	1,7722
10	1165,2	27,0	1,8404
10	1138,5	26,0	1,7722
10	1127,8	24,4	1,6631
10	1127,8	26,0	1,7722
10	1115,2	24,4	1,6631
10	1115,2	24,4	1,6631
10	1106,9	22,0	1,4996
10	1102,9	24,0	1,6359
12	1100,1	21,0	1,4274
10	1047,1	21,6	1,4723
10	1039,9	21,0	1,4314
10	1038,1	21,0	1,4314
10	1032,7	21,0	1,4314
10	1029,2	21,0	1,4314

Tabla 3.2.- (Continuación)

P_e, mmHg	Q, cm^3/min	Δh, cm	$[\Delta h \cdot \Delta \varrho \cdot T_e/P_e]$
10	972,4	19,0	1,2951
10	972,4	19,0	1,2951
10	970,9	17,4	1,1860
10	930,2	16,4	1,1179
10	925,9	17,0	1,1587
10	925,9	17,0	1,1587
10	923,1	17,0	1,1587
10	918,8	17,0	1,1587
10	917,4	16,8	1,1451
10	917,4	17,0	1,1587
10	911,8	16,2	1,1042
10	892,9	16,0	1,0906
10	879,8	15,0	1,0224
10	868,8	14,4	0,9815
10	867,0	15,0	1,0224
10	867,0	15,0	1,0224
10	867,0	14,6	0,9952
10	865,8	15,0	1,0224
10	857,1	14,4	0,9815
10	853,1	14,4	0,9815
10	846,3	13,8	0,9406
10	845,1	13,8	0,9406
10	841,5	13,8	0,9406

Tabla 3.2.- (Continuación)

P_e, mmHg	Q, cm^3/min	Δh, cm	$[\Delta h \cdot \Delta \varrho \cdot T_e/P_e]$
10	810,8	13,0	0,8861
10	808,6	11,0	0,7498
10	804,3	13,0	0,8861
10	804,3	13,0	0,8861
10	786,4	16,6	1,1315
10	774,2	12,0	0,8179
10	772,2	12,0	0,8179
10	763,3	11,6	0,7907
10	747,2	11,6	0,7907
10	745,3	10,6	0,7225
10	725,5	10,6	0,7225
10	724,6	10,2	0,6952
10	709,2	10,0	0,6816
10	706,7	10,0	0,6816
10	665,2	8,0	0,5453
10	604,8	7,6	0,5180
10	575,8	6,6	0,4499
8	572,5	6,8	0,4648
10	402,7	3,6	0,2454
10	397,9	3,6	0,2454

Tabla 3.3.- Calibrado diafragma de SO_2 para absorción en suspensiones de carbonato cálcico y disoluciones de NaOH

$T = 20°C$; $P_{atm.} = 716$ mm Hg ; $P_e = 2$ mm Hg

$$\Delta\rho = 0{,}150446 + 5{,}48 \cdot 10^{-4} \cdot T_e$$

Q,cm^3/min	Δh,cm	$[\Delta h \cdot \Delta\varrho \cdot T_e/P_e]$
95,238	34,6	2,2801
89,021	28,0	1,8452
86,580	26,6	1,7529
86,083	26,6	1,7529
80,863	24,6	1,6211
74,627	22,6	1,4893
74,257	20,6	1,3575
72,029	18,0	1,1862
70,012	17,6	1,1598
66,079	16,6	1,0939
66,079	16,6	1,0939
57,971	12,6	0,8303
56,818	12,6	0,8303
48,309	8,6	0,5667
37,474	6,6	0,4349
34,722	5,6	0,3690
26,224	3,0	0,1977
13,399	1,6	0,1054
5,695	0,4	0,0264

Tabla 3.4.- Calibrado del diafragma de N_2 para absorción en suspensiones de carbonato cálcico y disoluciones de NaOH

$$T_e = 24°C \; ; \; P_{atm.} = 715 \text{ mm Hg}$$

$$\Delta\rho = 0{,}150446 + 5{,}48 \cdot 10^{-4} \cdot T_e$$

P_e, mmHg	Q, cm^3/min	Δh, cm	$[\Delta h \cdot \Delta\varrho \cdot T_e/P_e]$
14	1324.503	32	2,1339
12	1273.885	28	1,8723
12	1237.113	27	1,8054
12	1204.819	26	1,7386
12	1190.480	25	1,6717
12	1167.315	25	1,6717
12	1142.857	25	1,6717
10	1127.819	23	1,5422
10	1109.057	22	1,4752
10	1102.941	22	1,4752
10	1077.199	21	1,4081
10	1050.788	20	1,3411
10	1018.676	19	1,2740
10	1016.949	19	1,2740
8	1011.804	18	1,2103
8	975.610	18	1,2103
8	955.414	16	1,0758
8	913.242	16	1,0758
8	884.956	15	1,0086
8	865.801	14	0,9413
6	817.439	12	0,8091

Tabla 3.4.- (Continuación)

P_e, mmHg	Q,cm^3/min	Δh,cm	$[\Delta h \cdot \Delta \varrho \cdot T_e/P_e]$
6	792.602	12	0,8091
4	718.563	10	0,6761
4	717.703	10	0,6761
4	696.056	9	0,6086
4	648.648	8	0,5409
4	625.652	8	0,5409
4	540.540	6	0,4057
4	502.092	5	0,3381

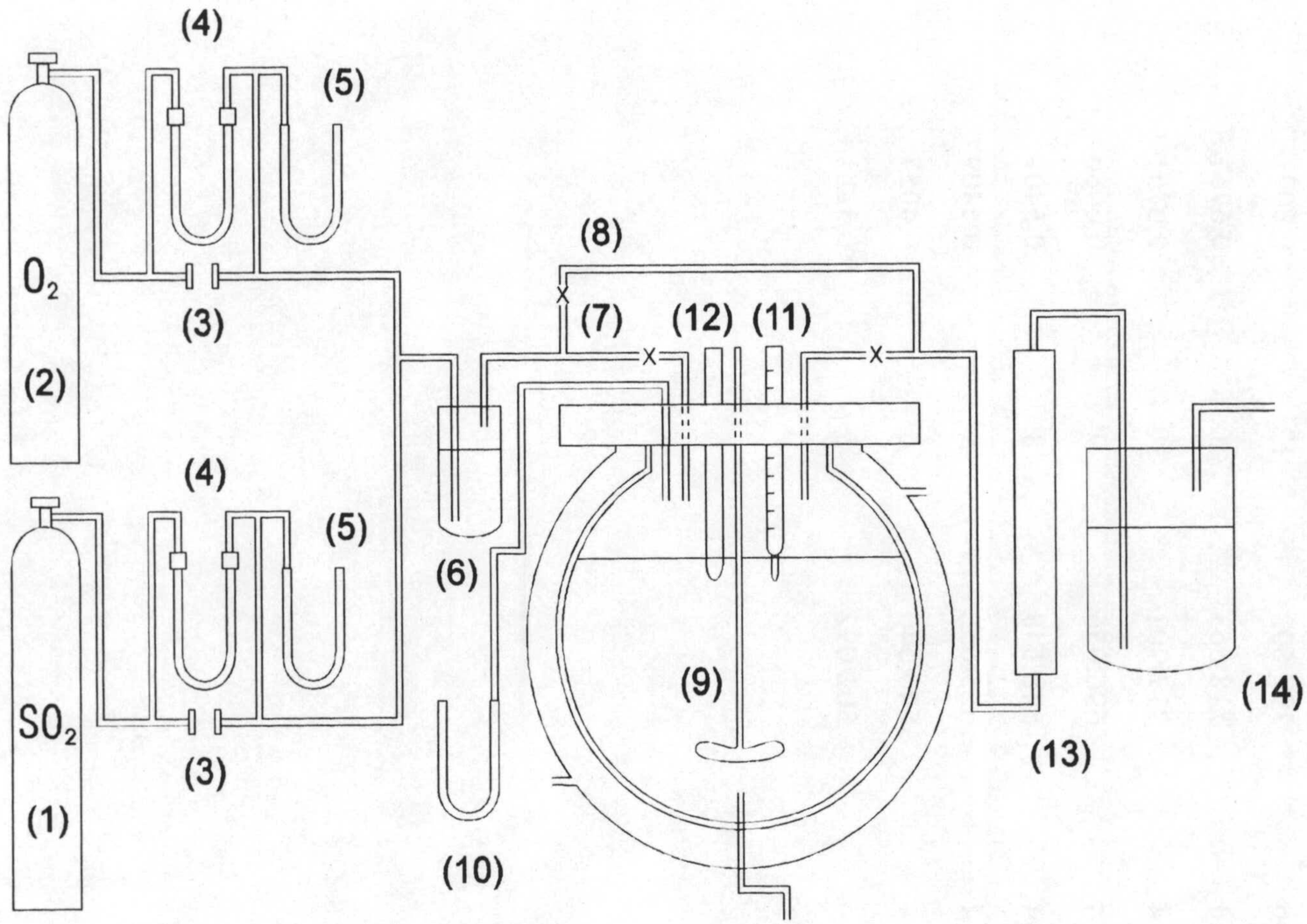


Fig.3.1.- Esquema de la instalación experimental en la absorción simultánea de SO_2 y O_2 en disoluciones de catalizadores.

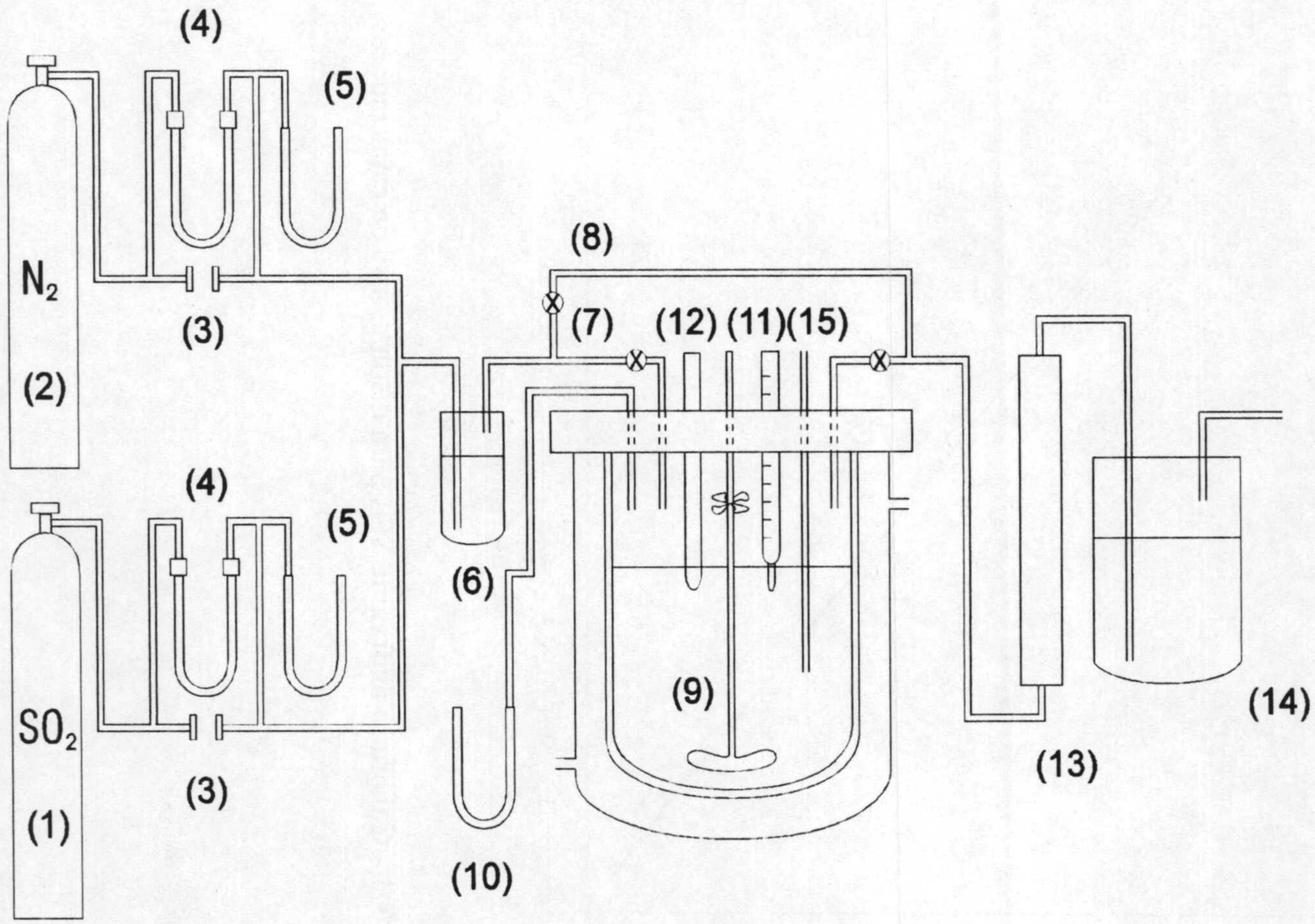


Fig.3.2. Esquema de la instalación experimental en la absorción de SO_2 y N_2 en suspensiones de $CaCO_3$ y disoluciones de NaOH.

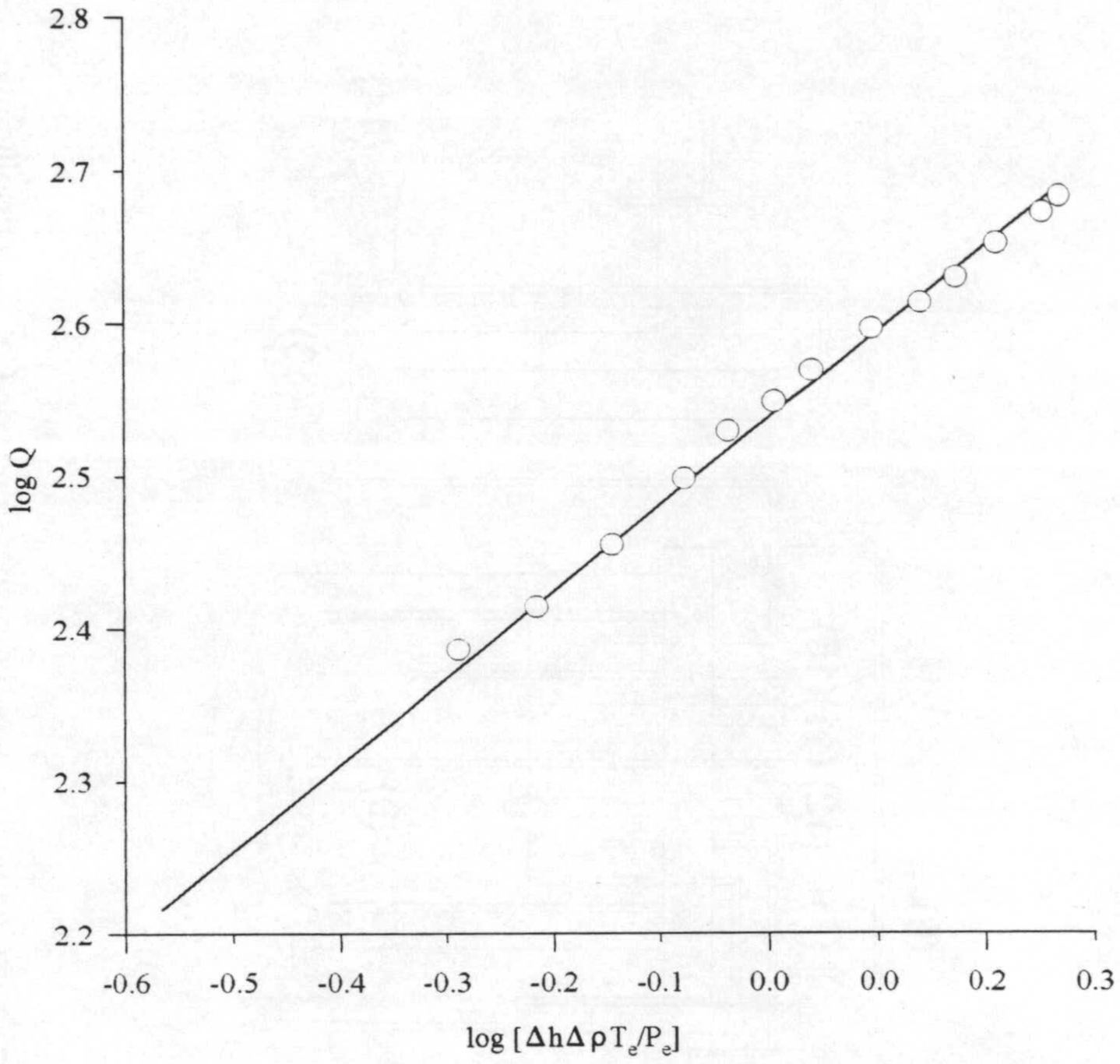


Fig. 3.3.- Calibrado diafragma SO_2 para disoluciones de catalizadores.

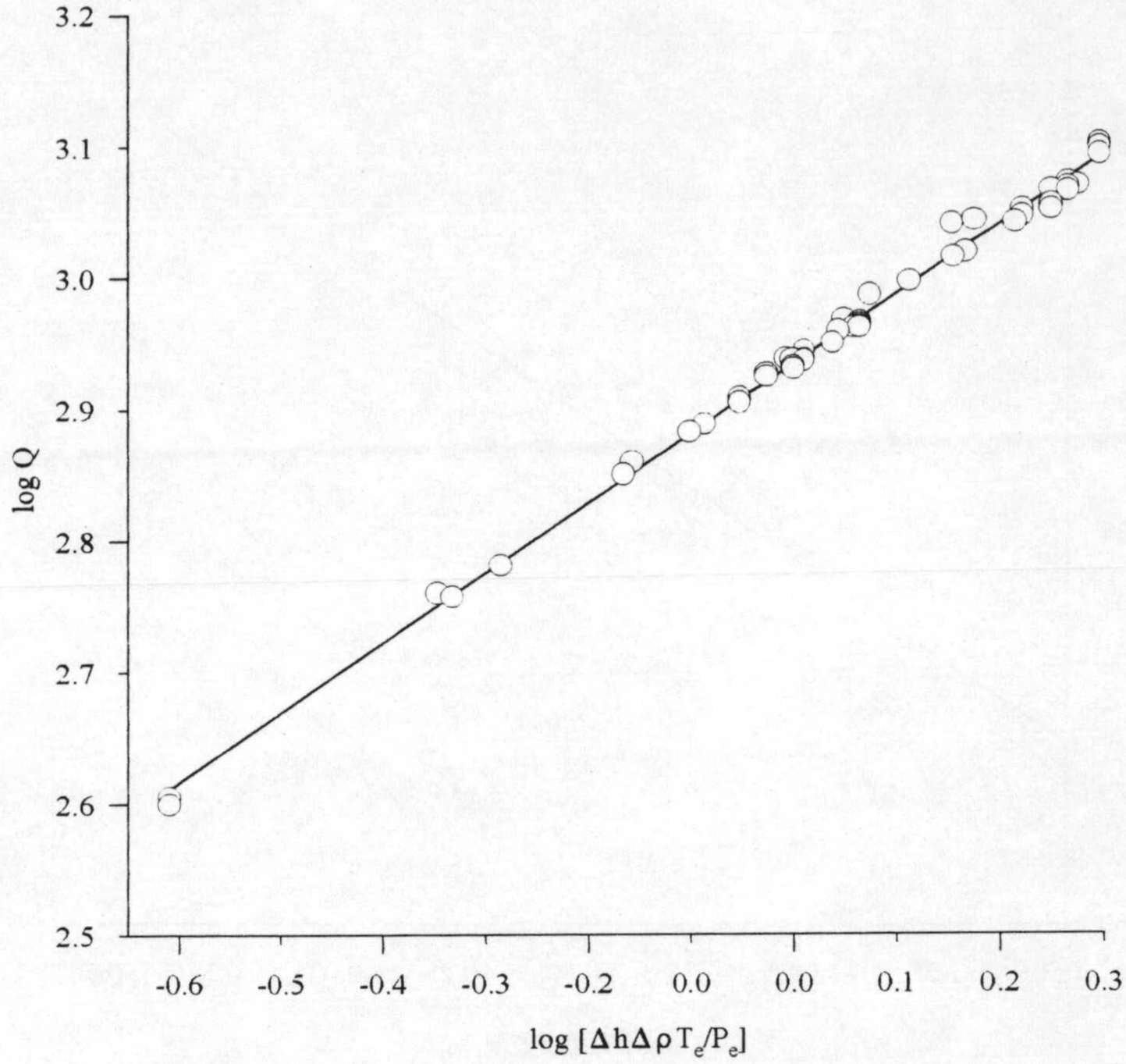


Fig. 3.4.- Calibrado diafragma O_2 para disoluciones de catalizadores.

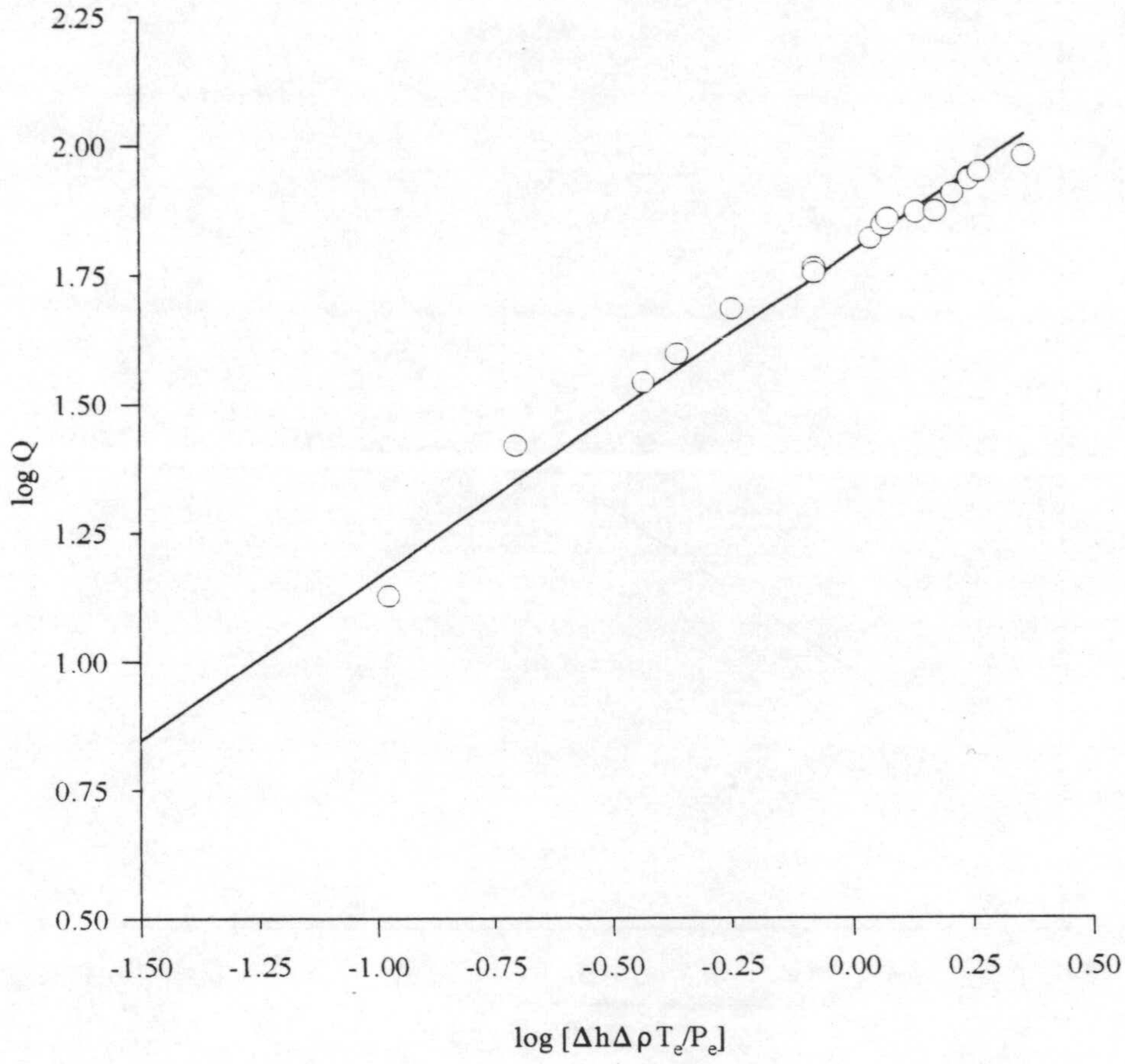


Fig. 3.5.- Calibrado diafragma SO_2 para suspensiones de $CaCO_3$ y disoluciones de NaOH.

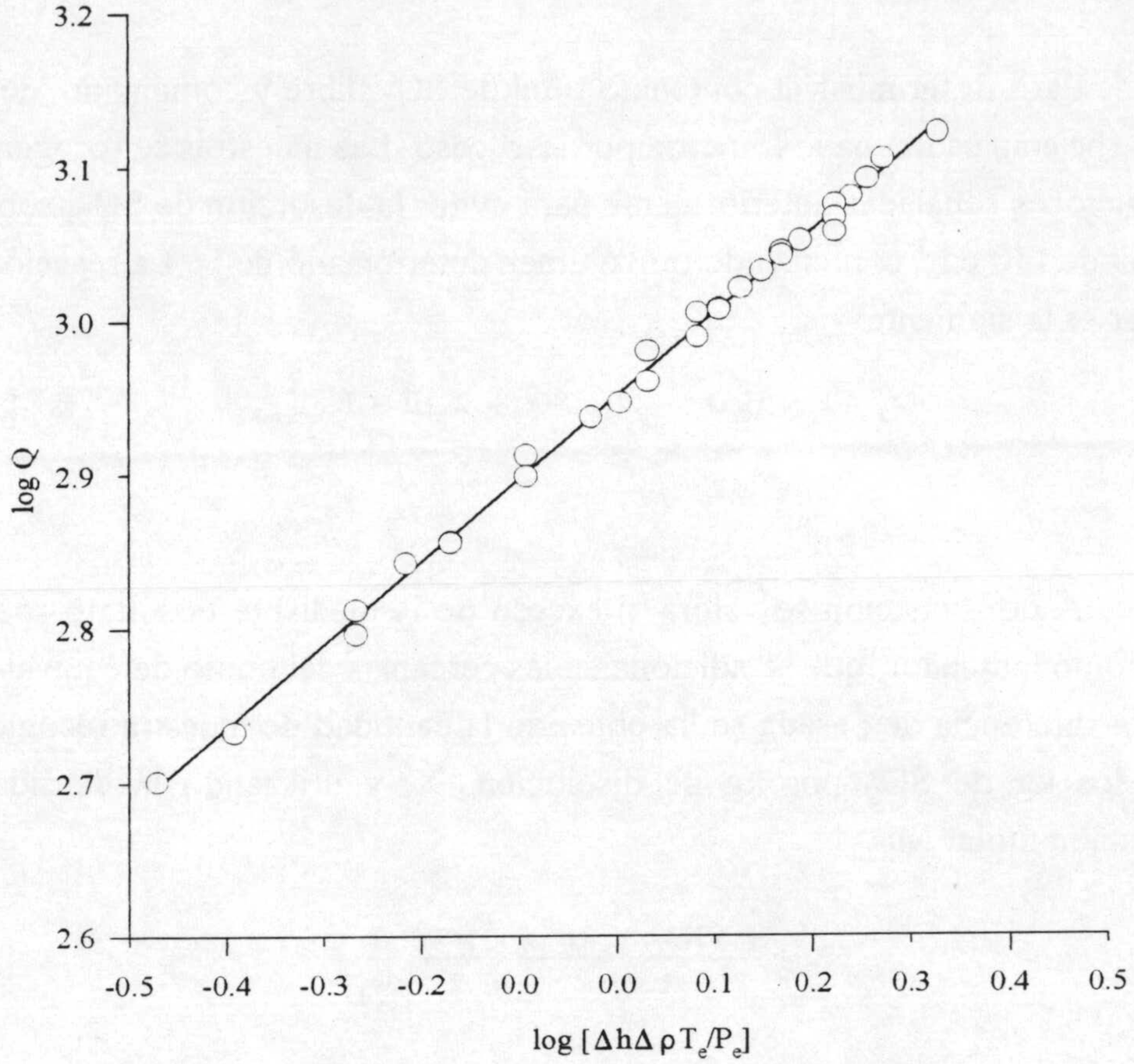


Fig. 3.6.- Calibrado diafragma N_2 para suspensiones de $CaCO_3$ y disoluciones de NaOH.

3.3.- MÉTODOS ANALÍTICOS

3.3.1.- Valoración del SO_2 total

Para determinar el contenido total de SO_2, libre y combinado, de cada muestra se ha empleado una iodometría por retroceso. Las muestras se recogen, con las precauciones señaladas anteriormente para evitar la desorción de SO_2, sobre un erlenmeyer de 150 cm^3 conteniendo un volumen determinado de I_2. La reacción que tiene lugar es la siguiente:

$$SO_2 + I_2 + H_2O \longrightarrow SO_3 + 2\ HI + I_{2(exoeso)} \qquad [3.4]$$

A continuación se valora el exceso de I_2 mediante tiosulfato sódico y almidón como indicador, que se adiciona en las cercanías del punto de equivalencia. Como por diferencia de pesada se ha obtenido la cantidad de muestra recogida, se calculan los kg de SO_2 por kg de disolución, X, y utilizando la densidad, la concentración molar M_{ST}:

$$X = \frac{(VN - V'N')}{1000}\ \frac{P_{mSO_2}}{2}\ \frac{1}{w_1} \qquad [3.5]$$

$$M_{ST} = \frac{X\ \rho}{0.064} \qquad [3.6]$$

donde:

V, N = Volumen (cm^3) y normalidad (eq/L) de la disolución de I_2 utilizada.

V', N' = Volumen y normalidad de la disolución de tiosulfato sódico utilizada.

P_{mSO_2} = Peso molecular del SO_2 (64 kg/kmol).

W_1 = kg de muestra retirados del reactor para análisis del SO_2 total.

Las disoluciones de iodo y tiosulfato sódico, ambas aproximadamente 0,1 N, y la de almidón se preparan de acuerdo con lo indicado en Kolthoff y col. (1972).

El exceso de iodo del análisis de la muestra y la disolución de iodo utilizada se valoran con tiosulfato sódico, previamente contrastado, de acuerdo con la reacción:

$$2\ Na_2S_2O_3 + I_2 \longrightarrow Na_2S_4O_6 + 2\ NaI \qquad [3.7]$$

El contraste de sodio tiosulfato se efectúa mediante una disolución de dicromato y ioduro potásico en medio ácido, ambos reaccionan de acuerdo con:

$$K_2Cr_2O_7 + 14\ H^+ + 6\ I^- \longrightarrow 3\ I_2 + 2\ Cr^{3+} + 2\ K^+ + 7\ H_2O \qquad [3.8]$$

y el iodo liberado se valora con el tiosulfato sódico, en este contraste hay que seguir las recomendaciones señaladas por Kolthoff y col.

El procedimiento descrito se ha utilizado tanto en los experimentos realizados para el estudio de la absorción de SO_2 y O_2 en disoluciones de catalizadores de la reacción de oxidación como en la absorción de SO_2 en suspensiones acuosas de $CaCO_3$, si bien en este último caso se toman dos muestras una de las cuales se analiza directamente con este método y la otra de una manera más indirecta la cual se describe en el Apartado 3.3.3.

3.3.2.- Valoración de sulfatos totales

Para determinar el H_2SO_4 producido por oxidación del SO_2 disuelto se ha utilizado un método de análisis de $SO_4^=$ en agua (turbidimetría) Standard (1980) y Castillo (1985), basado en la reflexión producida por un precipitado coloidal de $BaSO_4$, en medio de HCl, a una determinada longitud de onda; para ello es necesario un espectrofotómetro con una longitud de onda de 420 nm, un mínimo de tres cubetas de un cm de paso, un agitador magnético de velocidad constante y un único spín.

Como reactivos se utilizan cristales tamizados de $BaCl_2$ para turbidimetría y un reactivo de sulfatos consistente en una disolución acuosa de glicerina, alcohol etílico, HCl concentrado y NaCl. Para cada tamaño de cristales es necesario hacer una curva de calibrado del espectrofotómetro, Fig 3.7, ajustándose los datos a una ecuación potencial de la forma:

$$A = 0.00268 \ (ppm)^{1.33197} \qquad [3.9]$$

El proceso seguido para analizar las muestras del reactor consiste en recogerlas en tubos de ensayo, con tapón de goma, secos y previamente pesados, de aproximadamente 1,5 cm^3 y un diámetro interno de alrededor de 0,5 cm; rápidamente se pesa y se agrega el contenido y el propio tubo a una disolución de HCl aproximadamente 2 M a la temperatura de ebullición, para que no contenga O_2 disuelto y además el SO_2 se desprenda fácilmente. El objeto de utilizar estos tubos es que la interfase muestra-aire sea mínima y por tanto, evitar la posible oxidación del SO_2 antes de desorberse. Una vez transcurridos 2 ó 3 minutos de ebullición de la muestra con la disolución de HCl debe diluirse entre 200 y 2000 cm^3, según que la concentración de catalizador sea nula o 0,75 M. El método determina partes por millón (mg/L) de $SO_4^{=}$. De la disolución resultante se toman 100 cm^3, se añaden 5 cm^3 de disolución de reactivo de sulfatos y con agitación constante se agrega un pequeño exceso de cristales de $BaCl_2$, se mantiene la agitación durante un minuto, se vacía en las cubetas del espectrofotómetro y se deja reposar durante cuatro minutos, se mide la absorbancia y se repiten dos medidas a intervalos de 30 segundos; aunque las diferencias de absorbancia son mínimas se utiliza el valor medio de las tres medidas.

Se recomienda hacer un blanco al principio de cada experimento para minimizar las posibles variaciones de las disoluciones y material empleado.

Una vez determinada la absorbancia de la muestra se le resta la correspondiente al blanco y con la curva de calibrado se determina la concentración de sulfatos totales, ppm. Con este método se supone que todos los sulfatos son debidos al ácido sulfúrico por lo que posteriormente se ha de restar la parte de sulfato que corresponde al catalizador. Para transformar los sulfatos totales obtenidos por análisis en kg de ácido sulfúrico totales por kg de disolución, Y, se utiliza la ecuación:

$$Y = \frac{ppm\ V_{df}}{10^6}\ \frac{P_{mH_2SO_4}}{P_{mSO_4^=}}\ \frac{1}{w_2} \qquad [3.10]$$

donde:

V_{df} =Volumen final de la disolución resultante de las diluciones de la muestra a analizar, L

$P_{m\,H_2SO_4}$ = peso molecular del ácido sulfúrico (98 kg/kmol)

$P_{m\,SO4^=}$ = peso molecular del ion sulfato (96 kg/kmol)

W_2 = kg de muestra retirados del reactor para análisis de sulfatos totales.

Este procedimiento operatorio se ha seguido tanto en los experimentos de absorción simultánea de SO_2 y O_2 en disoluciones de catalizadores de la reacción de oxidación como en la absorción de SO_2 en disoluciones de NaOH.

3.3.3.- Determinación de $Ca(HSO_3)_2$ precipitado

El proceso seguido para analizar el $Ca(HSO_3)_2$ precipitado en la absorción de SO_2 en suspensiones de $CaCO_3$ consiste en recogerlas en un erlenmenyer y hacerlas pasar rápidamente a través de un filtro de 0,45 μm de tamaño de poro, al objeto de separar de esta manera el precipitado compuesto por $CaCO_3$ que no se ha disuelto y $CaSO_3$ formado y evitar que continúe el proceso de disolución. El filtro se introduce en una estufa a 100 °C durante 24 horas para determinar el peso seco de la muestra y posteriormente se introduce en un erlenmenyer con 20 ml de I_2 (al que se adicionan 15 mL de HCl concentrado para acelerar la disolución del precipitado) y se valora con $Na_2S_2O_3$ contrastado siguiendo el mismo procedimiento operatorio que el descrito en el Apartda 3.3.1. De esta forma se determina el SO_2 total precipitado en forma de $CaSO_3$.

3.3.4.- Determinación del SO_2 absorbido en disoluciones de NaOH por valoración por retroceso con HCl

Como se ha indicado en el apartado 3.2.4, en la absorción de SO_2 en disoluciones de NaOH se toman dos muestras, una de las cuales se valora por

retroceso con HCl contrastado previamente con Na_2CO_3. El método determina SO_2 total en disolución.

Para la valoración del HCl con Na_2CO_3, se pesan 0,2 a 0,25 gramos de carbonato de sodio y se introducen en un matraz de 250 mL para disolverlos con 25 mL de agua destilada. Se agrega una gota de indicador fenolftaleína y se valora con HCl hasta que la disolución sea incolora. En este momento el carbonato de sodio se ha transformado en bicarbonato por la presencia de un pequeño exceso de ácido según la reacción:

$$Na_2CO_3 + HCl \longrightarrow NaHCO_3 + NaCl \qquad [3.11]$$

Se añaden unas gotas de verde de bromocresol y se continúa la valoración hasta que el color del indicador pase de azul a verde, para que todo el bicarbonato formado pase a CO_2. En este momento la disolución está compuesta por una pequeña cantidad de bicarbonato y una gran cantidad de CO_2 que se elimina manteniendo la disolución a ebullición durante uno o dos minutos, tiempo durante el cual el color vira nuevamente a azul y finalmente a violeta (color mixto del azul de bromocresol y del rojo de la fenolftaleína). Se enfría la disolución hasta temperatura ambiente y se continúa la valoración hasta que el color cambie nuevamente a verde; en este momento todo el bicarbonato se encuentra como CO_2 y la valoración ha terminado.

Los gramos de SO_2 total absorbido por gramo de disolución se calculan según la expresión:

$$X = \frac{N\ V\ Pm_{NaOH}}{1000\ W_1} \qquad [3.12]$$

donde:

V, N = Volumen y normalidad de la disolución de HCl utilizada.

Pm_{NaOH} = Peso molecular del NaOH (40 kg/kmol).

W_1 = kg de muestras retirados del reactor para análisis del SO_2 total.

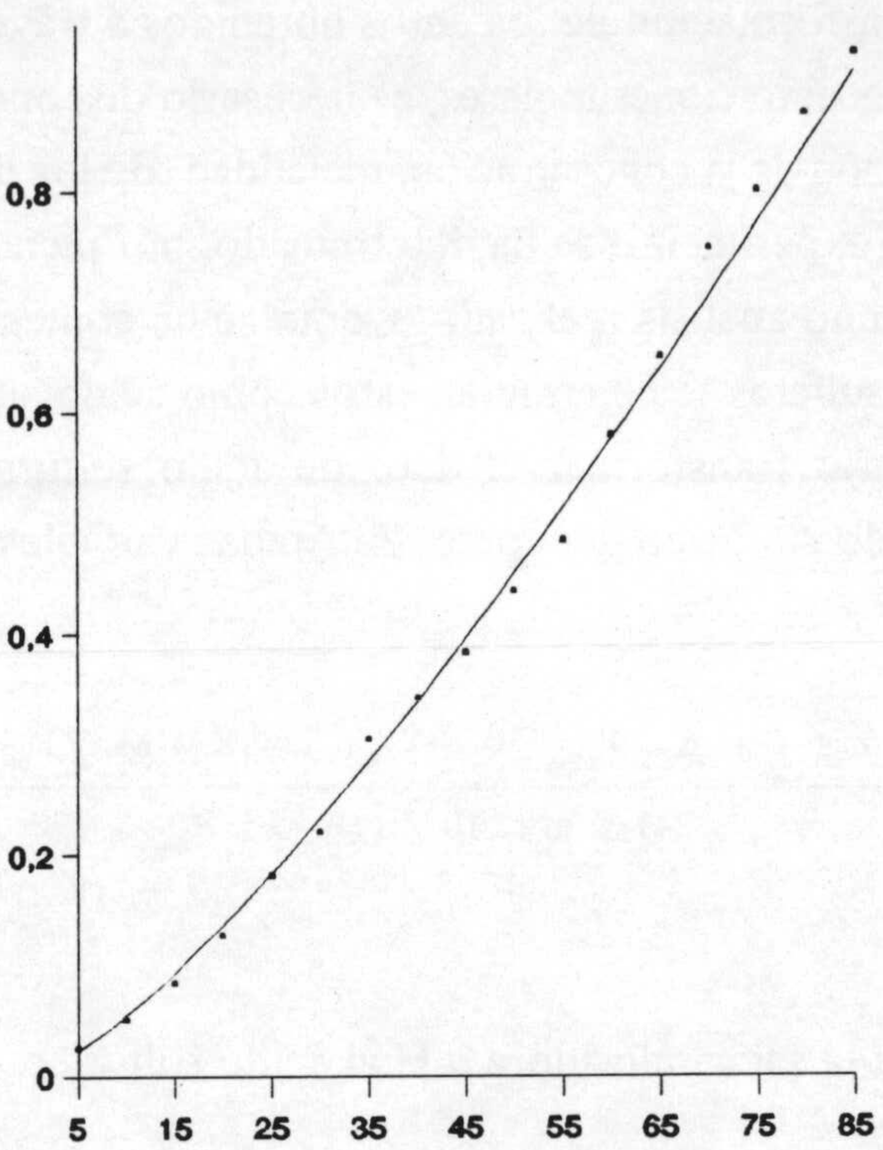


Fig.3.7.- Curva calibrado sulfatos totales

$A = a\ (ppm)^b$ siendo a = 0,00268 y b = 1,33197

3.4.- DENSIDADES

3.4.1.- Disoluciones con catalizadores

Para la transformación de los datos obtenidos a través del análisis de las muestras, X e Y, en concentraciones molares, es necesario disponer de la densidad de las disoluciones en función de la concentración, molalidad, de los distintos componentes de éstas. Para cada experimento se ha determinado, por picnometría, la densidad correspondiente al último análisis realizado. Como se ha comentado en el apartado 3.3.2., en el análisis de sulfatos se determinan éstos como ácido sulfúrico equivalente, por lo que es necesario transformar el dato de ácido sulfúrico total, Y, por el correspondiente al ácido sulfúrico generado, Z. Ambas variables están relacionadas, Apéndice 1, mediante:

$$Z = \frac{Y\,(\,1 + m_{CT}\,P_{m_{CT}}\,10^{-3}\,) - (\,1 - X\,)\,M_{CT}\,P_{m_H}\,10^{-3}}{1 + m_{CT}\,10^{-3}\,(\,P_{m_{CT}} - P_{m_H}\,)} \qquad [3.13]$$

correspondiendo CT a la sal catalizadora y H al ácido sulfúrico.

La forma general de la ecuación de densidad utilizada para todos los experimentos de catálisis es:

$$\rho = \rho_a + k + \alpha\, m_{CT} + \beta\, m_{ST} + \gamma\, m_H \qquad [3.14]$$

que, una vez establecidos los valores de los parámetros para cada caso, y utilizando la densidad del agua, tabla 3.5, permite reproducir los datos de densidad con unos errores relativos inferiores al 0,2 %.

En el Apéndice 1 se deducen las siguientes ecuaciones, utilizadas para transformar los datos de análisis del SO_2 total, X, en su molalidad correspondiente:

$$m_{ST} = \frac{X\ \rho}{c_a\ 0.064} \qquad [3.15]$$

y los de Z en su molalidad correspondiente:

$$m_H = \frac{Z\ \rho}{c_a\ 0.098} \qquad [3.16]$$

en ambas c_a representa los kg de agua por litro de disolución y se obtiene mediante la ecuación:

$$c_a = \frac{1 - X - Z}{1 + m_{CT}\ P_{m_{CT}}\ 10^{-3}}\ \rho \qquad [3.17]$$

En las tablas 3.6 a 3.10 se recogen los valores de densidad, obtenidos a partir de datos bibliográficos, Blas (1963) y Weast (1980), correspondientes a las distintas disoluciones de catalizador utilizadas y sus molalidades. En las tablas 3.11 a 3.15 se recogen los valores de densidad, a las temperaturas utilizadas, para distintos valores de la molalidad del catalizador utilizado, del SO_2 total y del H_2SO_4 total. Para correlacionar estos datos se ha realizado regresión múltiple de los valores de $(\rho - \rho_a)$ frente a las molalidades de los tres componentes de la disolución obteniéndose las siguientes ecuaciones:

a) Cloruro de cobre I

$$\rho = \rho_a + 0.00081 + 0.03327\ m_{CT} + 0.03149\ m_{ST} + 0.04933\ m_H \qquad [3.18]$$

b) Cloruro de hierro III

$$\rho = \rho_a + 0.00083 + 0.1703\ m_{CT} + 0.03104\ m_{ST} + 0.06247\ m_H \qquad [3.19]$$

c) Sulfato de cobre II

$$\rho = \rho_a + 0.00267 + 0.14784\ m_{CT} + 0.02943\ m_{ST} + 0.05449\ m_H \qquad [3.20]$$

d) Sulfato de hierro II

$$\rho = \rho_a - 0.001128 + 0.1217\ m_{CT} + 0.031802\ m_{ST} + 0.09062\ m_H \qquad [3.21]$$

d) Sulfato de manganeso II

$$\rho = \rho_a + 0.00507 + 0.12896\ m_{CT} + 0.02724\ m_{ST} + 0.04123\ m_H \qquad [3.22]$$

Tabla 3.5.- Densidad del agua pura

T, °C	ρ_a, kg/l
20	0,099823
30	0,99568
40	0,99225
50	0,98807

Tabla 3.6.- Densidad de disoluciones de cloruro de cobre I

M_{CT}, mol/l	ρ, kg/l	m_{CT}, mol/kg
0,050	1,003	0,005
0,100	1,088	0,100
0,200	1,020	0,200
0,300	1,031	0,300

Tabla 3.7.- Densidad de disoluciones de cloruro de hierro III

M_{CT}, mol/l	ρ, kg/l	m_{CT}, mol/kg
0,050	1,006	0,050
0,100	1,012	0,100
0,200	1,038	0,200
0,300	1,038	0,300
0,400	1,051	0,402
0,500	1,064	0,502

Tabla 3.8.- Densidad de disoluciones de sulfato de cobre II

M_{CT}, mol/l	ρ, kg/l	m_{CT}, mol/kg
0,010	1,000	0,010
0,050	1,007	0,050
0,100	1,015	0,100
0,200	1,030	0,200
0,300	1,046	0,300
0,400	1,062	0,402
0,500	1,077	0,502

Tabla 3.9.- Densidad de disoluciones de sulfato de hierro II

M_{CT}, mol/l	ρ, kg/l	m_{CT}, mol/kg
0,005	0,999	0,005
0,010	1,000	0,010
0,050	1,006	0,050
0,100	1,013	0,100
0,200	1,027	0,200
0,300	1,041	0,300
0,400	1,055	0,402
0,500	1,069	0,502

Tabla 3.10.- Densidad de disoluciones de sulfato de manganeso II

M_{CT}, mol/l	ρ, kg/l	m_{CT}, mol/kg
0,005	0,999	0,005
0,010	1,000	0,010
0,025	1,002	0,025
0,050	1,006	0,050
0,100	1,013	0,100
0,200	1,027	0,201
0,300	1,041	0,301
0,400	1,055	0,402
0,500	1,069	0,503
0,750	1,104	0,757

Tabla 3.11.- Densidad de disoluciones acuosas de CuCl, SO_2 y H_2SO_4

m_{CT}, mol/kg	m_{ST}, mol/kg	m_H, mol/kg	ρ, kg/l
0,0000	0,2110	0,0971	1,0120
0,0000	0,2418	0,0941	1,0132
0,0000	1,0120	0,0371	1,0327
0,0000	1,0417	0,0349	1,0331
0,0000	0,6279	0,0641	1,0235
0,0501	0,2620	0,0025	1,0054

Tabla 3.12.- Densidad disoluciones acuosas de $FeCl_3$, SO_2 y H_2SO_4

m_{CT}, mol/kg	m_{ST}, mol/kg	m_H, mol/kg	ρ, kg/l
0,0000	0,2110	0,0971	1,0120
0,0000	0,2418	0,0941	1,0132
0,0000	1,0117	0,0371	1,0327
0,0000	1,0417	0,0349	1,0331
0,0000	0,6279	0,0641	1,0235
0,1004	0,1400	0,0369	1,0589
0,3033	0,1703	0,2317	1,0334

Tabla 3.13.- Densidad de disoluciones acuosas de $CuSO_4$, SO_2 y H_2SO_4

m_{CT}, mol/kg	m_{ST}, mol/kg	m_H, mol/kg	ρ, kg/l
0,0000	0,2110	0,0971	1,0120
0,0000	0,2418	0,0941	1,0132
0,0000	1,0116	0,0371	1,0327
0,0000	1,0417	0,0349	1,0331
0,0000	0,6279	0,0641	1,0235
0,0501	0,2118	0,0250	1,0146
0,1001	0,2003	0,0529	1,0265
0,2003	0,1455	0,1028	1,0397

Tabla 3.14.- Densidad de disoluciones acuosas de $FeSO_4$, SO_2 y H_2SO_4

m_{CT}, mol/kg	m_{ST}, mol/kg	m_H, mol/kg	ρ, kg/l
0,0000	0,2110	0,0971	1,0120
0,0000	0,2418	0,0941	1,0132
0,0000	1,0116	0,0371	1,0327
0,0000	1,04167	0,0349	1,0331
0,0000	0,6279	0,0641	1,0235
0,1002	0,1798	0,2433	1,0339
0,2006	0,1316	0,2333	1,0474
0,2006	0,1466	0,3138	1,0577
0,3013	0,1522	0,1969	1,0601
0,4023	0,1461	0,1796	1,0643
0,4023	0,1608	0,2266	1,0706

Tabla 3.15 .- Densidad de disoluciones acuosas de $MnSO_4$, SO_2 y H_2SO_4

m_{CT}, mol/kg	m_{ST}, mol/kg	m_H, mol/kg	ρ, kg/l
	T =10 °C		
0,000	0,280	0,050	1,014
0,050	0,264	0,192	1,026
0,201	0,224	0,334	1,051
	T =20 °C		
0,000	0,211	0,097	1,012
0,000	0,242	0,094	1,013
0,000	0,628	0,064	1,024
0,000	1,012	0,037	1,033
0,000	1,042	0,035	1,033
0,005	0,163	0,121	1,013
0,010	0,163	0,134	1,014
0,025	0,188	0,222	1,020
0,050	0,139	0,281	1,026
0,050	0,148	0,365	1,029
0,050	0,150	0,254	1,026
0,050	0,190	0,272	1,026
0,050	0,384	0,239	1,031
0,050	0,600	0,208	1,035
0,050	0,751	0,196	1,038
0,050	0,785	0,188	1,038
0,050	0,972	0,122	1,041
0,100	0,178	0,307	1,035
0,201	0,202	0,463	1,053
0,301	0,169	0,502	1,066

Tabla 3.15.- (Continuación)

m_{CT}, mol/kg	m_T, mol/kg	m_H, mol/kg	ρ, kg/l
	T = 20 °C		
0,402	0,194	0,456	1,080
0,503	0,171	0,449	1,093
0,757	0,159	0,480	1,124
	T = 30 °C		
0,000	0,122	0,078	1,006
0,050	0,091	0,500	1,030
0,201	0,108	0,753	1,061
	T = 40 °C		
0,000	0,080	0,017	1,002
0,050	0,051	0,744	1,036
0,100	0,058	0,722	1,045
0,201	0,062	0,939	1,063
0,402	0,052	0,943	1,088

3.4.2.- Suspensiones de $CaCO_3$

Al igual que en los casos anteriores, para transformar los datos iniciales de análisis en composiciones molares es necesario disponer de la ecuación de densidad. Para ello se han realizado picnometrías de las diferentes mezclas al inicio de cada experimento y una vez terminado este, previa determinación de la composición por análisis de las muestras.

Dado que los componentes principales que existen en estas mezclas son SO_2, $Ca(HSO_3)_2$ y $CaCO_3$ la ecuación de densidad se va a representar en la forma:

$$\rho = \rho_a + a_0 + a_1 \cdot m_{ST} + a_2 \cdot m_{BSC} + a_3 \cdot m_{CC} \qquad [3.23]$$

donde ρ_a es la densidad del agua puera a la temperatura de trabajo y m la molalidad de SO_2 total (ST), $Ca(HSO_3)_2$ (BSC) y $CaCO_3$ (CC).

En el caso de bisulfito cálcico y carbonato cálcico dado que son sólidos, con producto de solubilidad muy bajo, sólo pueden encontrarse en suspensión pero no en disolución por lo que hablar de composición molal sólo es una forma figurada de expresar la relación de moles de sólido frente a los kilogramos de agua presente en la suspensión. Por ello, aunque en adelante se denominen como composiciones molales e incluso molares, sólo constituye una referencia a la relación que expresa la variable aplicada a una suspensión.

Para transformar los datos inicales de análisis en las correspondientes molalidades se han empleado las expresiones siguientes:

$$m_{ST} = \frac{X_{ST}}{X_{AG}\, Pm_{ST}} \qquad m_{BSC} = \frac{X_{BSC}}{X_{AG}\, Pm_{BSC}} \qquad [3.24]$$

donde X son las fracciones másicas de SO_2 total (ST), agua (AG) y $Ca(HSO_3)_2$ (BSC) y Pm los pesos moleculares correspondientes. Como se observa en las ecuaciones [3.24] la molalidad de $CaCO_3$ no se ha incluido, ello es debido a que este dato se ha determinado mediante el procedimiento de cálculo del Apéndice 2 a partir

de los datos iniciales de SO_3 total y $Ca(HSO_3)_2$. Aunque por análisis sí se ha determinado el valor inicial de X_{CC}, la falta de precisión del método gravimétrico empleado, la gran oscilación de los valores consecutivos obtenidos y la falta de ajuste para poder obtener la ecuación de densidad han aconsejado no utilizarlo como dato de inicio de cálculo y sólo se ha empleado para comprobar que el método de cálculo empleado es perfectamente viable al resultar concordantes los datos obtenidos por análisis con los calculados.

En la tabla 3.16 se recogen los valores de densidad, obtenidos por picnometría, junto con las molalidades de SO_2 total, $Ca(HSO_3)_2$ y $CaCO_3$ en la mezcla.

Para correlacionar los datos se ha realizado la regresión múltiple de los valores ($\rho - \rho_a$) frente a las molalidades de los tres componentes. Imponiendo la condición de ordenada en el origen cero se ha obtenido la siguiente expresión:

$$\rho = \rho_a + 0{,}0663384 \cdot m_{ST} - 0{,}0759981 \cdot m_{BSC} + 0{,}0601052 \cdot m_{CC} \qquad [3.25]$$

Expresión que reproduce los datos de densidad con errores relativos inferiores al 0,4 %.

Tabla 3.16.- Densidad de suspensiones acuosas de SO_2, $Ca(HSO_3)_2$ y $CaCO_3$
$T^a = 20$ °C.

m_{ST}, mol/kg	m_{BSC}, mol/kg	m_{CC}, mol/kg	ρ, kg/L
0,0000	0,0000	0,0993	1,0064
0,3368	0,0215	0,0000	1,0125
0,0000	0,0000	0,0999	1,0042
0,0000	0,0000	0,0993	1,0022
0,0000	0,0000	0,0989	0,9994
0,4811	0,0008	0,0653	1,0284
0,0000	0,0000	0,2997	1,0152
0,3457	0,0021	0,1282	1,0282
0,0000	0,0000	0,2992	1,0146
0,5246	0,0040	0,0417	1,0390
0,0000	0,0000	0,4996	1,0282
0,3847	0,0036	0,3085	1,0376
0,4495	0,0312	0,2781	1,0383
0,0000	0,0000	0,5002	1,0230
0,3682	0,0003	0,3176	1,0417
0,4499	0,0497	0,2747	1,0435

Tabla 3.16.- Densidad de suspensiones acuosas de SO_2, $Ca(HSO_3)_2$ y $CaCO_3$
$T^a = 40\ °C$

m_{ST}, mol/kg	m_{BSC}, mol/kg	m_{CC}, mol/kg	ρ, kg/L
0,0000	0,0000	0,0993	0,9924
0,1929	0,0007	0,0047	1,0053
0,0000	0,0000	0,0969	0,9967
0,2358	0,0006	0,0075	1,0041
0,0000	0,0000	0,0974	0,9971
0,1935	0,0018	0,0260	1,0035
0,0000	0,0000	0,2966	1,0097
0,4697	0,0577	0,0639	1,0231
0,6362	0,0257	0,0000	1,0367
0,0000	0,0000	0,1001	1,0012
0,0000	0,0000	0,2988	1,0064
0,4647	0,0072	0,0659	1,0308
0,0000	0,0000	0,0998	1,0026
0,2351	0,0004	0,0000	1,0100
0,0000	0,0000	0,2992	1,0139
0,2193	0,0041	0,1888	1,0150
0,0000	0,0000	0,4998	1,0269
0,0000	0,0000	0,4997	1,0279
0,4411	0,0009	0,2770	1,0432

3.4.3.- Disoluciones de NaOH

Al objeto de poder transformar los datos iniciales de análisis, X, a concentraciones molares es necesario disponer de la expresión de densidad de la disolución. Para ello se han realizado diversas picnometrías a las diferentes disoluciones experimentales, una previa al experimento de absorción y otra simultánea con el último análisis realizado. Dado que esta serie de experimentos la determinación de SO_2 total absorbido se realizaba simultáneamente por dos métodos distintos, según se indicó en el apartado 3.2.3, se optó por determinar una ecuación de densidad para cada método analítico empleado lo que permitirá, posteriormente, el tratamiento individualizado de los datos obtenidos por cada método de análisis.

La forma general de las ecuaciones de densidad viene dada en función de los datos iniciales de análisis, representados estos por las composiciones molares de los dos componentes en disolución, según:

$$\rho = \rho_a + a_0 + a_1\, m_{HS} + a_2\, m_{ST} \qquad [3.26]$$

donde ρ es la densidad del agua a la temperatura de trabajo y m_{HS} y m_{ST} las molalidades de NaOH y SO_2 total. Para obtener las ecuaciones es necesario, previamente, transformar los datos iniciales de análisis en sus correspondientes molalidades para lo cual se emplean las siguientes expresiones:

$$m_{HS} = \frac{X_{HS}}{X_{AG}\, Pm_{HS}} \qquad m_{ST} = \frac{X_{ST}}{X_{AG}\, Pm_{ST}} \qquad [3.27]$$

donde X representa la fracción másica de NaOH (HS), agua (AG) y SO_2 (ST) en disolución y Pm el peso molecular de cada componente. La obtención de las diferentes molalidades se indica en el Apéndice 3.

En la tabla 3.17 se recogen los valores de densidad, obtenidos por picnometría, y las molalidades de NaOH y SO_2 total en disolución, determinados por ambos métodos analíticos empleados.

Para correlacionar los datos se han realizado sendas regresiones múltiples de los valores de (ρ - ρ_a) frente a las molalidades de cada componente, imponiendo la condición de ordenada en el origen cero. Las expresiones obtenidas son:

$$\rho - \rho_a = 0{,}03760546 \; m_{HS} + 0{,}0929306 \; m_{ST} \qquad [3.28]$$

para las muestras analizadas por volumetría ácido-base con HCl y:

$$\rho - \rho_a = 0{,}0374843 \; m_{HS} + 0{,}0914432 \; m_{ST} \qquad [3.29]$$

para las muestras analizadas por turbidimetría mediante análisis de $SO_4^=$ totales.

Ambas expresiones reproducen los datos de densidad con errores relativos inferiores al 0,4 %.

Tabla 3.17.- Densidad de disoluciones acuosas de NaOH y SO_2

a.- Determinación de NaOH por volumetría con HCl

T = 20 °C

m_{HS}, mol/kg	m_{ST}, mol/kg	ρ, kg/L
0,2605	0,0000	1,0045
0,1763	0,0421	1,0068
0,5483	0,0000	1,0158
0,1579	0,1953	1,0194
0,5142	0,0000	1,0148
0,5065	0,0000	1,0152
0,4196	0,0435	1,0169
0,2594	0,0000	1,0050
0,0663	0,0966	1,0074
0,5080	0,0000	1,0130
0,1754	0,1664	1,0197
0,2605	0,0000	1,0062
0,5121	0,0000	1,0148
0,4136	0,0492	1,0177
0,2574	0,0000	1,0035
0,0432	0,1071	1,0067
0,4837	0,0000	1,0150
0,3105	0,0866	1,0195
0,4076	0,0000	1,0103
0,0535	0,1771	1,0152

Tabla 3.17 (Continuación).- Densidad de disoluciones acuosas de NaOH y SO_2

a.- Determinación de NaOH por volumetría con HCl

$T^a = 40\ °C$

m_{HS}, mol/kg	m_{ST}, mol/kg	ρ, kg/L
0,2630	0,0000	1,0043
0,0423	0,1104	1,0044
0,5164	0,0000	1,0148
0,1225	0,1969	1,0172
0,2596	0,0000	1,0040
0,2624	0,0000	1,0041
0,2128	0,0248	1,0063
0,5109	0,0000	1,0129
0,4332	0,0388	1,0129
0,2619	0,0000	1,0060
0,1822	0,0398	1,0034
0,5054	0,0000	1,0133
0,5159	0,0000	1,0153
0,2004	0,1578	1,0177
0,2624	0,0000	1,0043
0,0177	0,1224	1,0053
0,2623	0,0000	1,0038
0,0823	0,0900	1,0035
0,5146	0,0000	1,0160
0,3402	0,0872	1,0168

Tabla 3.17 (Continuación).- Densidad de disoluciones acuosas de NaOH y SO_2

b.- Determinación de SO_2 total por turbidimetría como $BaSO_4$

$T^a = 20$ °C

m_{HS}, mol/kg	m_{ST}, mol/kg	ρ, kg/L
0,2605	0,0000	1,0045
0,1583	0,0511	1,0068
0,5483	0,0000	1,0158
0,1332	0,2076	1,0194
0,5142	0,0000	1,0148
0,5065	0,0000	1,0152
0,3899	0,0583	1,0169
0,2594	0,0000	1,0050
0,0439	0,1077	1,0074
0,5080	0,0000	1,0130
0,1310	0,1886	1,0197
0,2605	0,0000	1,0062
0,5121	0,0000	1,0148
0,3514	0,0804	1,0177
0,2574	0,0000	1,0035
0,0494	0,1040	1,0067
0,4837	0,0000	1,0150
0,2852	0,0993	1,0195
0,4076	0,0000	1,0103
0,0211	0,1933	1,0152

Tabla 3.17 (Continuación).- Densidad de disoluciones acuosas de NaOH y SO_2
b.- Determinación de SO_2 total por turbidimetría como $BaSO_4$
$T^a = 40$ °C

m_{HS}, mol/kg	m_{ST}, mol/kg	ρ, kg/L
0,2630	0,0000	1,0043
0,2054	0,0288	1,0044
0,5164	0,0000	1,0148
0,0919	0,2123	1,0172
0,2596	0,0000	1,0040
0,2624	0,0000	1,0041
0,1968	0,0328	1,0063
0,5109	0,0000	1,0129
0,4097	0,0506	1,0129
0,2619	0,0000	1,0060
0,1713	0,0453	1,0034
0,5054	0,0000	1,0133
0,5159	0,0000	1,0153
0,0709	0,2226	1,0177
0,2624	0,0000	1,0043
0,0000	0,1338	1,0053
0,2623	0,0000	1,0038
0,0483	0,1070	1,0035
0,5146	0,0000	1,0160
0,3046	0,1050	1,0168

3.5.- ESTIMACIÓN DE COEFICIENTES DE DIFUSION

3.5.1.- Disoluciones de catalizadores

En el caso de la absorción simultánea de SO_2 y O_2 en disoluciones acuosas de catalizadores de la reacción de oxidación y en las cuales se produce una reacción química rápida, irreversible y de primer orden, según la ecuación obtenida para la densidad de flujo, [2.150], será necesario conocer la difusividad del O_2 molecular, así como su variación con la temperatura.

Para la difusividad de un gas en disoluciones de electrolito, Ratcliff y Holdcroft (1963), a partir de la teoría de Eyring para el estado líquido y mediante ciertas aproximaciones, proponen la expresión:

$$D = D_W (1 - \epsilon c) \qquad [3.30]$$

donde D_W es la difuividad del O_2 en agua pura, c es la concentración molar de electrolito y ϵ una constante que se puede calcular a partir de medidas experimentales de vicosidad mediante la expresión:

$$\epsilon = 0{,}03 + 0{,}55\ w \qquad [3.31]$$

donde:

$$w = \frac{1}{c}\,\frac{\mu - \mu_w}{\mu} \qquad [3.32]$$

siendo μ_w la viscosidad del agua pura y μ la viscosidad la disolución de electrolito.

Hikita y col. (1979) han propuesto extender la ecuación [3.30] a disoluciones de mezclas de electrolitos en la forma:

$$D = D_w (1 - \sum \epsilon_i c_i) \qquad [3.33]$$

donde la constante, ϵ_i, para cada electrolito se calculan por la ecuaciones [3.31] y [3.32].

Para calcular w para cada electrolito es necesario conocer la vicosidad de las disoluciones de dicho electrolito. Si se supone que sobre la difusión del O_2 en la disolución sólo influye la sal catalizadora disuelta y el ácido sulfúrico producido, a partir de los datos de viscosidad obtenido de Weast (1980), Tabla 3.18, se pueden calcular w y ϵ y con este la difusividad del O_2. Para los casos del $FeSO_4$ y del CuCl no se han encontrado datos de viscosidad, por lo que se suponen influencias sobre la difusividad del O_2 similares a la del MnO_4 y KCl respectivamente.

En la figura 3.8, se observa que w no depende de la concentración de ácido sulfúrico ni de la concentración de cloruro potásico, por lo que se toma el valor medio de los valores obtenidos entre 0,051 y 0,915 de concentración molar de ácido sulfúrico y el valor medio de los valores obtenidos entre 0,067 y 0,980 de concentración molar de cloruro potásico, obteniéndose los siguientes valores de w y ϵ.

	H_2O_4	CuCl
w	0,1756	-0,0102
ϵ, l/mol	0,1266	0,0244

El utilizar sólo estos valores es debido a que la máxima concentración alcanzada experimentalmente es próxima a 0,9 M. Para el caso del sulfato de manganeso II se observa, figura 3.8, que el valor de w disminuye con la concentración de este, por lo cual ha habido que obtener el ajuste correspondiente que los relacione:

$$w = 0{,}640349 - 0{,}289472\ [MnSO_4] + 0{,}143644\ [MnSO_4]^2 \qquad [3.34]$$

esta ecuación reproduce aceptablemente los valores experimentales y permite obtener w para cualquier concentración de MnO_4 y, por asimilación, para el $FeSO_4$. Para el caso del sulfato de cobre II se observa, figura 3.8, que el valor de w aumenta con la concentración de éste, habiendo obtenido la siguiente correlación:

$$w = 0{,}443571 + 1{,}211642\ [CuSO_4] \qquad [3.35]$$

que reproduce aceptablemente los valores experimentales y permite obtener w para cualquier concentración de $CuSO_4$. Al igual que el ácido sulfúrico, el límite superior

del intervalo utilizado para el $MnsO_4$ y $CuSO_4$ es ligeramente superior a la máxima concentración utilizada. En el caso del cloruro de hierro III, se observa en la figura 3.8 que el valor de w disminuye con la concentración de catalizador, habiendo obtenido la siguiente correlación:

$$w = 0{,}70873 - 0{,}39049\ [FeCl_3] + 0{,}16813\ [FeCl_3]^2 \qquad [3.36]$$

Sustituyendo los valores de w y ϵ, para cada electrolito, en las ecuaciones [3.31] y [3.33] se obtiene la siguiente ecuación para la difusividad del O_2 en las disoluciones de $MnSO_4$ y $FeSO_4$:

$$D = D_w\,(1 - 0{,}1266\ [H_2SO_4] - 0{,}382192\ [MnSO_4] + 0{,}15921\ [MnSO_4]^2 - 0{,}079004\ [MnSO_4]^3) \qquad [3.37]$$

que se utilizará para los cálculos de la catálisis en estas disoluciones. Las ecuaciones resultantes para el $CuSO_4$ y $FeCl_3$ son respectivamente:

$$D = D_w\,(1 - 0{,}1266\ [H_2SO_4] - 0{,}273964\ [CuSO_4] - 0{,}666403\ [CuSO_4]^2) \qquad [3.38]$$

$$D = D_W\,(1 - 0{,}1266\ [H_2SO_4] - 0{,}4198\ [FeCl_3] + 0{,}21477\ [FeCl_3]^2 - 0{,}09247\ [FeCl_3]^3) \qquad [3.39]$$

Ratcliff y Holdcroft (1963) predicen que el valor de ϵ en la ecuación de difusividad de los gases en disolución es independiente de la concentración de electrolitos y sólo depende de cada uno de ellos en concreto. Obtienen unas tablas en las cuales cada ion tiene un valor concreto de (Δ / ϕ_o), donde Δ es la diferencia de fluidez entre una disolución 1 molar del ion y el agua pura y ϕ_o es la fluidez del disolvente puro (cm.s/g). Un extracto de la tabla por ellos propuesta con los iones de interés en esta investigación, excepto el Fe^{2+} que no está tabulado, es el siguiente:

UNIVERSIDAD DE GRANADA
17 JUL. 1997
COMISIÓN DE DOCTORADO

ion	HSO_4^-	$SO_4^=$	H^+	Mn^{2+}	Cu^{2+}
$\Delta/\phi_o\ 10^2$	-11,3	-18,2	-5,72	-31,1	-31,0

Por comparación de la ecuación por ellos propuesta y las ecuaciones [3.30] y [3.31] se obtiene para cada electrolito que:

$$w = -\sum \left[\frac{\Delta}{\phi_o}\right] \qquad [3.40]$$

De esta forma puede obtenerse w para el $MnSO_4$ y para el H_2SO_4 a partir de los datos tabulados. Para el $MnSO_4$ el valor obtenido es w = 0,493, que resulta muy próximo al valor al cual parece tender el ajuste realizado anteriormente. En el caso del H_2SO_4, si se supone que está totalmente disociado, el valor de w que se obtiene no es coincidente con el obtenido a partir de los datos de viscosidad; en cambio, si sólo se supone la primera disociación el valor de w que se obtiene es w = 0,1756, que si es muy parecido al obtenido con los datos de viscosidad. En el caso del CuCl el valor obtenido es w = -0,0102, para el $CuSO_4$ se obtiene una recta de ordenada en el origen 0,443511 y pendiente 1,211642 y por último, para el $FeCl_3$ se obtiene una curva que va disminuyendo sin que parezca tender a ningún valor.

Una vez se disponga de ϵ, para cada electrolito y concentración, será necesario conocer la difusividad del O_2 en el agua pura a las distintas temperaturas utilizadas, para ello se ha utilizado la ecuación de Stokes-Einstein. Esta ecuación es válida para moléculas esféricas difundiéndose a través de un medio continuo, siendo de la forma:

$$D_w = \frac{K\ T}{6\ \pi\ \mu\ r} \qquad [3.41]$$

donde K es una constante, T la temperatura en °K, μ la viscosidad del líquido en cP y r el radio de la molécula que se difunde. A partir de la ecuación anterior se deduce:

$$\frac{D_w\ \mu}{T} = \frac{K}{6\ \pi\ r} \qquad [3.42]$$

cuyo segundo término es constante para un gas dado.

La expresión [3.42] ha permitido calcular la difusividad del O_2 a las cuatro temperaturas investigadas (absorción de SO_2 y O_2 en disoluciones de MnSO4), 10, 20, 30 y 40 °C, a partir de los datos experimentales encontrados en la bibliografía, que se reducen al rango de temperaturas de 15 a 25 °C. Para ello se ha determinado los valores de $D_w \cdot \mu/T$ usando los datos que aparecen en la tabla 3.17, donde también se refleja el resultado de este cálculo.

Dado que $D_w \cdot \mu/T$ debe permanecer prácticamente constante, según la ecuación [3.33], se ha tomado el valor medio, obteniéndose:

$$\frac{D_w \mu}{T} = 7.22 \ 10^{-8} \ \frac{cm^2 \ cP}{s \ °K} \qquad [3.43]$$

ecuación que permite estimar la difusividad conocidas la temperatura y la viscosidad. Los resultados finales se indican en la tabla 3.18.

Tabla 3.18.- Viscosidades relativas en disoluciones de:

H_2SO_4			$MnSO_4$		
mol/l	**μ/μ_w**	**w**	**mol/l**	**μ/μ_w**	**w**
0,051	1,008	0,1556	0,067	1,044	0,6290
0,102	1,017	0,1639	0,135	1,088	0,5991
0,154	1,025	0,1584	0,204	1,135	0,5831
0,206	1,034	0,1596	0,275	1,185	0,5677
0,259	1,044	0,1627	0,347	1,240	0,5578
0,311	1,057	0,1734	0,421	1,298	0,5453
0,365	1,070	0,1792	0,495	1,360	0,5348
0,418	1,083	0,1833	0,572	1,428	0,5240
0,472	1,097	0,1873	0,650	1,502	0,5142
0,526	1,110	0,1884	0,729	1,584	0,5057
0,580	1,122	0,1875	0,810	1,675	0,4975
0,635	1,134	0,1861			
0,691	1,146	0,1844			
0,746	1,157	0,1819			
0,802	1,169	0,1803			
0,858	1,180	0,1778			
0,915	1,192	0,1760			

$CuSO_4$		
0,031	1,015	0,477
0,063	1,034	0,522
0,095	1,057	0,568
0,128	1,082	0,592

Tabla 3.18 (Continuación)

	$FeCl_3$			CuCl	
mol/l	**μ/μ_w**	**w**	**mol/l**	**μ/μ_w**	**w**
0,031	1,022	0,6935	0,067	0,998	-0,02985
0,062	1,045	0,6952	0,135	0,997	-0,02222
0,125	1,091	0,6672	0,203	0,997	-0,01304
0,189	1,137	0,6376	0,271	0,997	-0,01110
0,255	1,185	0,6122	0,340	0,996	-0,01176
0,321	1,236	0,5947	0,409	0,996	-0,00978
0,388	1,289	0,5778	0,479	0,995	-0,01044
0,457	1,347	0,5637	0,549	0,995	-0,00911
0,526	1,409	0,5519	0,620	0,994	-0,00968
0,597	1,477	0,5410	0,691	0,994	-0,00868
0,669	1,550	0,5303	0,763	0,993	-0,00917
0,817	1,704	0,5057	0,835	0,992	-0,00970
0,969	1,875	0,4816	0,907	0,991	-0,01003

Tabla 3.19.- Difusividades del oxígeno en agua (experimentales)

T °C	$D_w\ 10^5$ cm^2/s	$D\mu/T\ 10^8$ $cm^2\ cP/s\ °K$	referencia
20	2,27	7,76	Linek y col. (1970)
22	2,40	7,76	de Waal y Okeson (1966)
25	2,41	7,20	Vivian y King (1964)
15	1,67	6,60	Himmelblau (1964)
16	1,87	7,17	"
18,2	1,99	7,16	"
20	2,01	6,87	"
22	2,25	7,28	"
22	2,22	7,18	"

Tabla 3.20.- Difusividades del oxígeno en agua (calculadas)

T °C	μ_w cP	$D_w\ 10^5$ cm^2/s
10	1,3070	1,5642
20	1,0020	2,1124
30	0,7975	2,7446
40	0,6529	3,4630

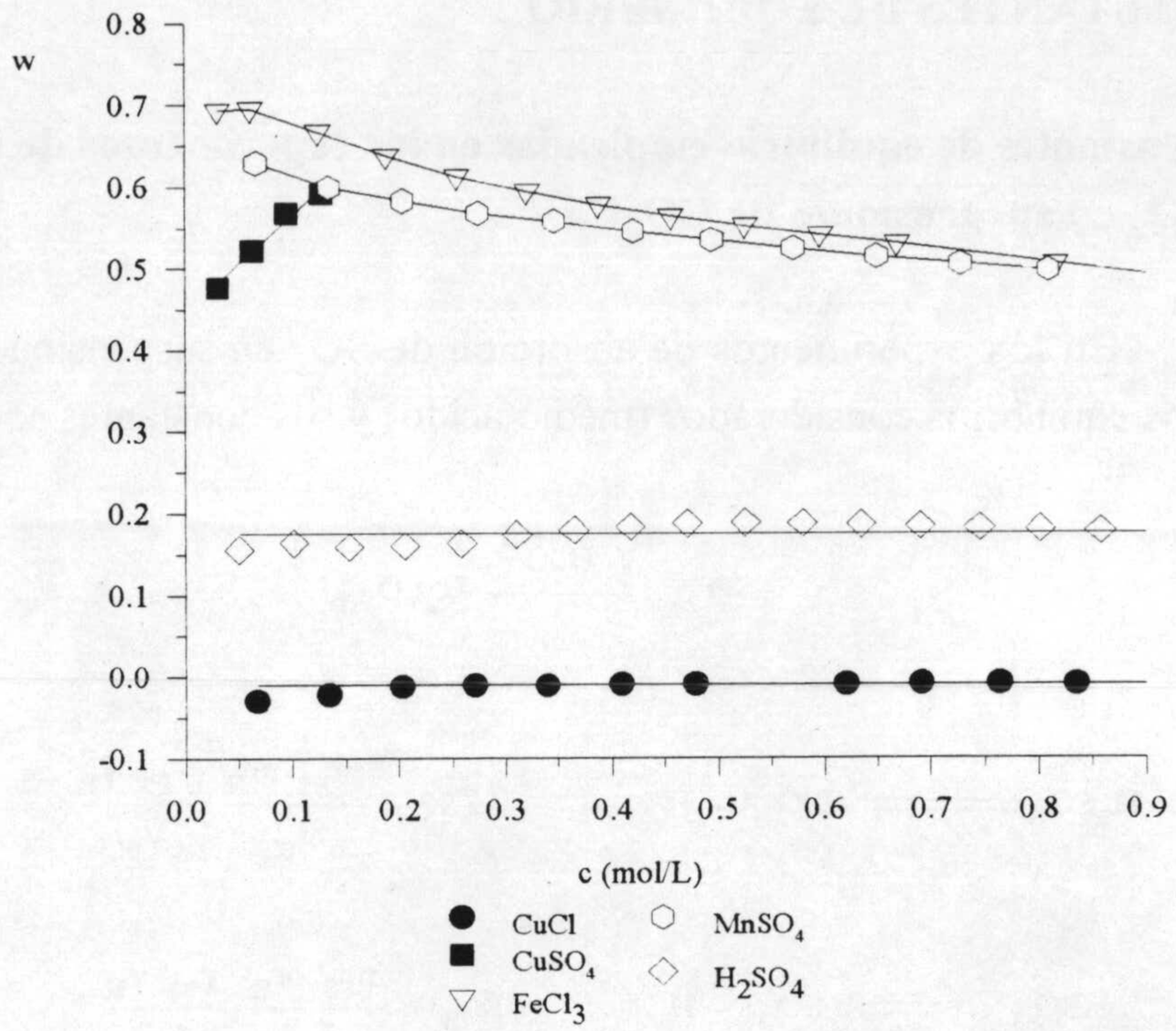


Fig. 3.8.- w frente a la concentración de catalizador, c (mol/L).

3.6.- CONSTANTES DE EQUILIBRIO

3.6.1.- Constantes de equilibrio empleadas en los experimentos de absorción de SO_2 en suspensiones de CO_3Ca

En los experimentos de absorción de SO_2 en suspensiones acuosas de $CaCO_3$ los equilibrios considerados (medio ácido) y sus constantes son:

$$SO_{2(g)} \xrightarrow{H_2O} H_2SO_{3(l)}$$

$$H_2SO_3 \rightleftharpoons HSO_3^- + H^+ \qquad K_{1S} = \frac{m_{BS}\, m_H}{m_{SL}} \frac{\gamma_{BS}\, \gamma_H}{\gamma_{SL}} \qquad [3.44]$$

$$HSO_3^- \rightleftharpoons SO_3^{=} + H^+ \qquad K_{2S} = \frac{m_{SS}\, m_H}{m_{BS}} \frac{\gamma_{SS}\, \gamma_H}{\gamma_{BS}} \qquad [3.45]$$

$$H_2CO_{3(l)} \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+ \qquad K_{1C} = \frac{m_{BC}\, m_H}{m_{ACL}} \frac{\gamma_{BC}\, \gamma_H}{\gamma_{ACL}} \qquad [3.46]$$

$$HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{=} + H^+ \qquad K_{2C} = \frac{m_{CT}\, m_H}{m_{BC}} \frac{\gamma_{CT}\, \gamma_H}{\gamma_{BC}} \qquad [3.47]$$

Según Lowell y col., (1970) y Olausson (1993) la expresión de la constante de equilibrio K se puede correlacionar con la temperatura, según:

$$\log K = \frac{-A}{T} - C\,T + D$$

siendo los valores de las constantes para los ácidos considerados y para el agua destilada los recogidos en la siguiente tabla:

	A	C	D
H_2CO_3 (K_{1C})	3404,71	0,032786	14,8435
HCO_3^- (K_{2C})	2902,39	0,023790	6,4980
H_2O (K_W)	4470,99	0,017060	6,0875

Astarita y col., (1993) proponen para la constante de equilibrio del H_2SO_3 la ecuación [2.35] y Hayon y col., (1972) indican la siguiente relación para el HSO_3^-

$$K_{2s} = \exp\left[\frac{1398,16}{T} - 21,288\right]$$

Para el cálculo de los coeficientes de actividad se han utilizado las ecuaciones [3.52] para los iones, Bates (1973) y la ecuación

$$\log \gamma_0 = 0,076\ (FI)_M$$

siendo

$$\gamma_0 = \frac{10^{0,076(FI \cdot C_a)}}{C_a}$$

y FI, la fuerza impulsora en mol/kg.

Los coeficientes A y B de la ecuación [3.52] son función de la temperatura y de la constante dieléctrica del disolvente y sus valores a las temperaturas de experimentación se recogen en la siguiente tabla:

Tª, °C	A (*)	B (*)
20	0.5066	0.3279
30	0.5150	0.3294
40	0.5242	0.3310
50	0.5341	0.3326

siendo $b_i = 0$, Bates (1973).

Los valores de A y B están referidos al parámetro de tamaño de ion en angstrom y por unidad de peso de disolvente. Los valores del parámetro para cada ion se recogen en la tabla siguiente:

iones	$\mathring{a}_i$, Å	z_i
H^+	9	1
OH^-	3,5	1
HSO_3^-	4,5	1
$SO_3^=$	4,5	2
HCO_3^-	4,5	1
$CO_3^=$	4,5	2
Ca^{2+}	6	2
$CaOH^+$	4,5	1

Para el cálculo de la fuerza iónica se emplea la siguiente ecuación, Klotz y Rosenberg (1991):

$$FI = \frac{m_{BS} + m_H + 4\ m_{SS} + 4\ m_{CD} + 4\ m_{CT} + m_{BC}}{2}$$

3.7.- ESTIMACIÓN DE COEFICIENTES DE ACTIVIDAD

Es necesario obtener los coeficientes de actividad de todas las especies, moleculares e iónicas, de la disolución para así poder determinar las constantes de equilibrio en concentraciones.

Por definición, el coeficiente de actividad molal para la especie i es la relación existente entre su actividad y su molalidad:

$$\gamma_i = \frac{a_i}{m_i} \qquad [3.48]$$

así mismo, el coeficiente de actividad iónico medio molal para un electrolito será:

$$\gamma_\pm = \left[\gamma_+^{z+}\ \gamma_-^{z-}\right]^{1/z} \qquad [3.49]$$

siendo z el total de iones en que se disocia el electrolito, z_+ el número de iones positivos y z_- el de iones negativos.

Como el coeficiente de actividad no se puede medir individualmente se suele estimar a partir de una variable que englobe los factores que influyen, concentración de los iones y carga de éstos; esta variable es la fuerza iónica, I, definida por:

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i\ z_i^2 \qquad [3.50]$$

donde m_i y z_i son la molalidad y la carga de cada especie iónica y el sumatorio se extiende a todas las especies iónicas presentes en la disolución.

La ecuación que relaciona los coeficientes de actividad con la fuerza iónica proporcionada por Debye y Hückel es:

$$- \log \gamma_i = \frac{A\ z_i^2\ \sqrt{I}}{1 + B\ a_i\ \sqrt{I}} \qquad [3.51]$$

que no tiene en cuenta las restricciones debidas a la atracción entre iones. Hückel la modificó a tal efecto incorporando un término más, Bates (1973):

$$- \log \gamma_i = \frac{A\ z_i^2\ \sqrt{I}}{1 + B\ a_i\ \sqrt{I}} - b_i\ I \qquad [3.52]$$

donde:

z_i = valencia del ion i

a_i = parámetro del tamaño de ion

b_i = coeficiente de interacción iónica

Los coeficientes A y B son función de la temperatura y de la constante dieléctrica del disolvente, sus valores a las temperaturas de experimentación se dan en la tabla siguiente:

Tª, °C	A	B
20	0,5066	0,3279
30	0,5150	0,3294
40	0,5242	0,3310
50	0,5341	0,3326

donde los valores de A y B están referidos al parámetro de tamaño de ion en angstrom y por unidad de peso de disolvente. Los valores del parámetro para cada ion se recogen en la tabla siguiente:

ion	H^+	HCO_3^-	CO_3^{2-}	HSO_{3-}	$SO_3^=$
a_i, angstrom	9	4,5	4,5	4,5	4,5

Para el caso de los iones HSO_3^- y SO_3^{2-} no se encuentran los valores de a_i en la tabla de referencia pero por semejanza con el HCO_3^- al HSO_3^- se le ha asignado un valor de 4,5 y para el SO_3^{2-} de igual forma se le ha asignado el valor de 4,5 del CO_3^{2-}.

Para la especie molecular, SO_2, la ecuación utilizada para calcular su coeficiente de actividad es la recogida por Chang y Rochelle (1982):

$$\log \gamma - 0{,}076\ I_M \qquad [3.53]$$

siendo el valor de γ el mismo para todas las moléculas y utilizando la fuerza iónica, I_M, en mol/L; una vez calculado, debe transformarse en mol/(kg de disolvente) para poder ser utilizado en las ecuaciones de las constantes de equilibrio.

Finalmente, con respecto a la ecuación para obtener γ en disoluciones concentradas existen discrepancias entre los distintos autores aunque todos derivan de la ecuación de Debye y Hückel; así por ejemplo, Chang y Rochelle (1981 y 1982) y Dutta (1987) utilizan la siguiente ecuación:

$$\log \gamma_i - 0{,}315\ z_i^2 \left[\frac{-\sqrt{I}}{1 + 0{,}312\ c_{3i}\ \sqrt{I}} + c_{4i}\ I \right] \qquad [3.54]$$

donde:

z_i = carga del ion

I_M = fuerza iónica (mol/l)

c_{3i}, c_{4i} = parámetros característicos de cada especie iónica

Para c_{3i}, c_{4i} los valores que utilizan son:

ion	c_{3i}	c_{4i}
H^+	6,0	0,4
HSO_3^-	4,5	0,0

Edwards (1975) tiene en cuenta la interacción molécula-ion y propone:

$$\log \gamma_i = - \frac{A\, z_i^2 \sqrt{I}}{1 + B\, a_i \sqrt{I}} + 2 \sum_{K \neq w} \beta_{ik}\, m_k \qquad [3.55]$$

donde:

A = factor de proporcionalidad de Debye-Hückel
z_i = carga del ion
I = fuerza iónica (mol/kg agua)
β_{ik} = parámetro de interacción específica para las especies i y k (kg agua/mol)
w = agua

Abdulsattar (1977) propone dos ecuaciones para el cálculo de los coeficientes de actividad de los iones:

- anión M

$$\log \gamma_M = - \frac{A\, z_M^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + B_M \sum_x m_x + \sum_x B_x\, m_x \qquad [3.56]$$

- catión x

$$\log \gamma_x = - \frac{A\, z_x^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + B_x \sum_M m_M + \sum_M B_M\, m_M \qquad [3.57]$$

donde:

A = constante de Debye-Hückel
I = fuerza iónica (mol/kg agua)
B = parámetro de Debye-Hückel
m = concentración de la especie (mol/kg agua)

Para los cálculos realizados en el apartado 5 se ha empleado la ecuación [3.51] dado que la [3.52] no es aplicable al no disponer de valores del coeficiente de

interacción iónica (b) para los diferentes iones presentes en la disolución y este tampoco es determinable con los datos experimentales de que se dispone.

3.8.- PRESIONES PARCIALES DE LA FASE GASEOSA

3.8.1.- Disoluciones con catalizadores

Como se ha indicado en el apartado 3.2, la fase gaseosa se saturaba previamente de humedad en un frasco borboteador que tenía agua a la misma temperatura del reactor, de esta forma la presión de los gases, P_G, presión parcial de SO_2 más la presión parcial de O_2, en el reactor será la correspondiente a la de reactor, P_R, menos la presión de vapor de la disolución, P_V:

$$P_G = P_{SO_2} + P_{O_2} = P_R - P_V \qquad [3.58]$$

En este caso es necesario disponer de las presiones de vapor de disoluciones acuosas de ácido sulfúrico, sulfato de manganeso II, sulfato de hierro II, cloruro de hierro III, sulfato de cobre II y cloruro de cobre I. Se desprecia el posible efecto que sobre la presión de vapor del agua tenga la disociación del SO_2 porque al obtenerse pH muy reducidos, debido al ácido sulfúrico generado, se puede suponer que se encuentra en forma molecular.

Para el sulfato de manganeso II, el sulfato de hierro II y el sulfato de cobre II no ha sido posible encontrar la presión de vapor de sus disoluciones, por lo que se ha supuesto que tienen el mismo efecto del ácido sulfúrico. Los valores de presión de vapor de disoluciones de ácido sulfúrico disponibles a distintas temperaturas, Weast (1980), son:

T, °C	$(P_V)_o$, mm Hg	$(P_V)_D$, mm Hg
10	9.209	8.8
20	17.535	16.6
30	31.824	30.0
40	55.324	52.9

donde los valores de la segunda columna corresponden a las presiones de vapor del agua pura y los de la tercera a las presiones de vapor de una disolución al 10 % en peso de ácido sulfúrico.

Debido a que en estos experimentos la suma de concentraciones de ácido sulfúrico y de sal catalizadora no supera el 10 % en peso será necesario interpolar entre esos datos, para ello se obtienen las rectas correspondientes, a cada temperatura, de la presión de vapor frente a la fracción másica total, Y (kg H_2SO_4/kg totales), considerando al sulfato de catalizador como si fuera ácido sulfúrico. Los parámetros de las rectas:

$$(P_V)_D = a + b\,\gamma \qquad [3.59]$$

a cada temperatura se recogen en la siguiente tabla:

T, °C	a	b
10	9.209	-4.090
20	17.535	-9.350
30	31.824	-18.240
40	55.324	-24.240

Una vez obtenida la presión total que corresponde a los gases, a partir de la relación de caudales que se utilice podrá obtenerse la presión que corresponde a cada gas.

Tabla 3.21.- Presiones totales de vapor, mm Hg

Agua

Temperatura, °C	20	30	40	50	60
$(P_V)_o$, mm Hg	17.535	31.824	55.324	92.51	149.5

Disoluciones de hidróxido sódico

m, mol/kg	1.25	2.5	5	7.5
Temperatura, °C				
20	16.9	16.0	13.9	11.3
40	53.2	50.6	44.2	36.6
60	143.5	137.0	120.5	101.0

Para poder determinar las presiones parciales de SO_2 y O_2, utilizados como fase gaseosa en los experimentos de absorción simultánea en disoluciones de iones metálicos catalizadores de la reacción de oxidación, a la entrada del reactor es necesario calcular en primer lugar la suma de las presiones parciales, ecuación [3.58]. De forma que a partir de la presión en el reactor, con la fracción volumétrica de SO_2 en la fase gas a la entrada del reactor, x_e, definida como la relación existente entre el caudal volumétrico de SO_2 partido por la suma de caudales volumétricos de SO_2 y O_2 medidos en sus respectivas boquillas

$$x_e = \frac{Q_{SO_2,e}}{Q_{SO_2,e} + Q_{O_2,e}} \qquad [3.60]$$

y mediante la estimación de la presión de vapor de la disolución es posible determinar las presiones parciales de ambos gases, SO_2 y O_2, mediante:

$$\frac{P_{SO_2,e} = x_e (P_R - P_V)}{P_{O_2,e} = (1 - x_e) (P_R - P_V)} \qquad [3.61]$$

Las presiones parciales así determinadas son correctas sólo en el instante de entrada de la mezcla en el reactor, ya que si se considera que tanto la fase gaseosa como la líquida están perfectamente agitadas puede aceptarse la condición de mezcla perfecta en el seno de cada una de ellas y dado que se está estudiando un proceso de absorción la composición de ambas fases se modificará dependiendo de la densidad de flujo de ambos gases y de la velocidad de la reacción de oxidación en la fase líquida.

Dado que los caudales de SO_2 y O_2 empleados en la ecuación [3.60] estarán sujetos a modificaciones de presión y temperatura y se determinan a las condiciones de las boquillas de medidas, además, en el reactor la modificación de volumen que experimentan ambos gases se debe determinar a partir de los moles absorbidos previa transformación haciendo uso de las condiciones de P y T dentro del reactor, siempre distintas a las existentes en las boquillas. Por ello, para el cálculo de las presiones parciales, en lugar de utilizar fracciones en volumen se han utilizado fracciones molares considerando que ambos gases son ideales y por tanto, se les puede aplicar:

$$P_i' V_i' = n_i' R T_i' \quad \Rightarrow \quad \rho_i' = \frac{P_i' Pm_i'}{R T_i'} \cdot 10^{-3} \qquad [3.62]$$

donde el apóstrofo indica condiciones en la boquilla de medida correspondiente:

ρ_i' = densidad del gas i, kg/L

P_i' = Presión parcial del gas i, atm

Pm_i' = Peso molecular del gas i, g/mol

R = Constante de los gases, 0,082 (atm·L)/(mol·K)

T_i' = Temperatura del gas i, K

Aplicando la ecuación [3.62] a los caudales de SO_2 y de O_2 puros medidos en cada boquilla, la ecuación [3.60] queda:

$$x'_e = \frac{Q'_{SO_2,e}}{Q'_{SO_2,e} + Q'_{O_2,e}} \qquad [3.63]$$

donde:

x_e' = fracción molar de SO_2 a la entrada del reactor
$Q'_{SO_2,e}$ = Caudal molar de SO_2, mol/min
$Q'_{O_2,e}$ = Caudal molar de O_2, mol/min

Las ecuaciones [3.61] expresadas en base a fracciones molares quedan

$$\begin{aligned} P'_{SO_2,e} &= x'_e (P_R - P_V) \\ P'_{O_2,e} &= (1 - x'_e) (P_R - P_V) \end{aligned} \qquad [3.64]$$

presiones que son prácticamente iguales, a las obtenidas por la ecuación [3.61] dado que la presión y la temperatura obtenidas en las boquillas de SO_2 y O_2 son iguales en el 90 % de los experimentos y en los restantes muy aproximadas.

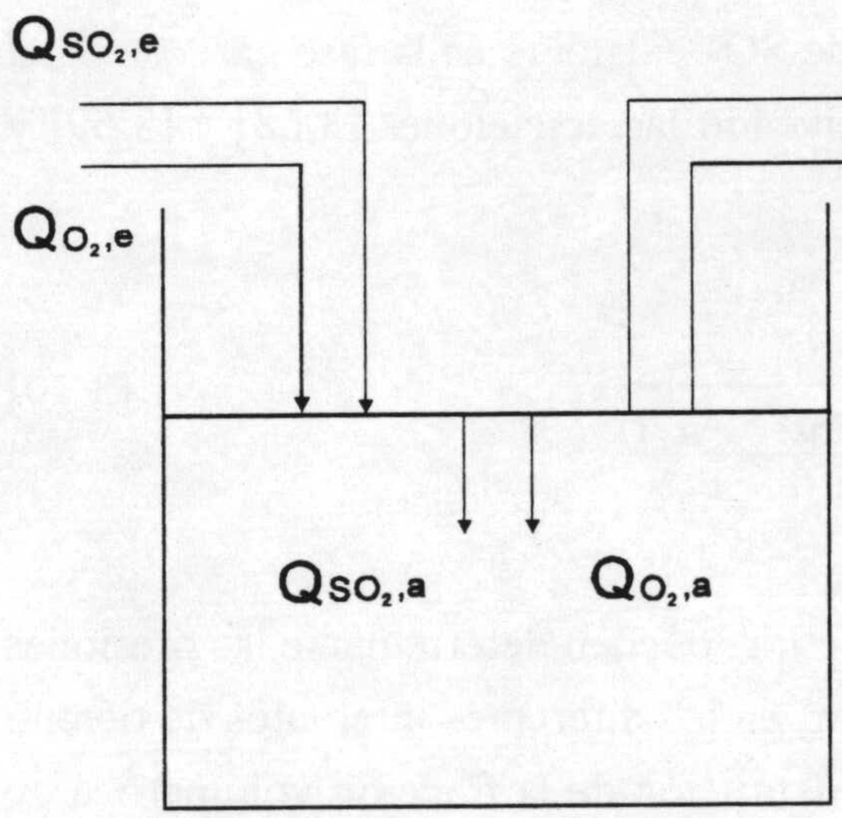
En los trabajos de Bravo y col. (1992 y 1993) se ha demostrado que la fase líquida, desde la primera toma de muestra, se encuentra saturada de SO_2 y que su composición permanece constante en el tiempo mientras la concentración de O_2 en el seno de la fase es nula debido a la reacción de oxidación catalizada que transcurre en el régimen de reacción rápida. De tal forma que tanto el SO_2 y O_2 que se absorben, eliminados los instantes iniciales anteriores a la primera toma de muestras para análisis necesarios para que la fase líquida alcance el estado estacionario de composición de SO_2 y O_2, reaccionan entre ellos según la ecuación estequiométrica [2.85] contribuyendo únicamente a aumentar la concentración de ácido sulfúrico en la disolución. Puesto que se conoce la variación de H_2SO_4 en el tiempo, es posible determinar las velocidades con que se absorben el SO_2 y O_2 y junto con los caudales de entrada al reactor, por simples balances de materia, los caudales de salida. Por otra parte, dado

que se supone mezcla perfecta en la fase gaseosa puede calcularse la fracción volumétrica de SO_2 dentro del reactor, x'_s, mediante los caudales de SO_2 y O_2 a la salida de éste, por la expresión:

$$X'_s = \frac{Q'_{SO_2,s}}{Q'_{SO_2,s} + Q'_{O_2,s}} \qquad [3.65]$$

y sustituyendo en la ecuación [3.61] las presiones parciales de SO_2 y O_2 dentro del reactor.

Se considera el siguiente caso genérico de absorción simultánea de SO_2 y O_2.



En todos los experimentos se ha fijado el caudal de la mezcla SO_2 y O_2 a la entrada del reactor en 1000 mL/min y dependiendo de la fracción volumétrica de SO_2, x_e, empleada serán conocidos los caudales de ambos gases a la entrada (Q'_{SO_2e}, $Q'_{O_2,e}$) mediante la ecuación [3.64]. Para determinar el caudal de O_2 absorbido entre dos tomas de muestra ($Q'_{O_2,a,i}$) es necesario determinar la variación del número de moles de H_2SO_4 en ese intervalo de tiempo y hacer uso de la relación estequiométrica, entre el H_2SO_4 formado y el O_2 absorbido, dada por la ecuación [2.85] obteniéndose la expresión:

$$Q'_{O_2,a,i} = \frac{n_{H,i} - n_{H,i-1}}{(t_i - t_{i-1})\,2} \qquad [3.66]$$

donde el numerador representa el número de moles de H_2SO_4 formado entre las tomas de muestras i -1 e i.

Mediante la misma ecuación estequiométrica [2.85] se deduce que el caudal de absorción de SO_2 coincide con la velocidad de formación de H_2SO_4 y es doble del caudal de absorción de O_2:

$$Q'_{SO_2,a,i} = 2\ Q'_{O_2,a,i} \qquad [3.67]$$

Aplicando balances de materia se pueden determinar los caudales de salida de ambos gases correspondientes al intervalo de tiempo i-1 a i.

$$Q'_{SO_2,s,i} = Q'_{SO_2,e} - \frac{n_{H,i} - n_{H,i-1}}{t_i - t_{i-1}} \qquad [3.68]$$

$$Q'_{O_2,s,i} = Q'_{O_2,e} - \frac{n_{H,i} - n_{H,i-1}}{(t_i - t_{i-1})\ 2} \qquad [3.69]$$

obtenidas empleando las ecuaciones [3.65] y [3.66].

Conocidos los caudales de ambos gases, SO_2 y O_2, a la salida del reactor podrá determinarse la fracción volumétrica de SO_2 existente en la fase gaseosa en el interior del reactor, ecuación [3.65], sustituyendo las ecuaciones [3.68] y [3.69] y para el intervalo de tiempo i-1 a i:

$$x'_{s,i} = \frac{Q_{SO_2,e} - \dfrac{n_{H,i} - n_{H,i-1}}{t_i - t_{i-1}}}{Q_{SO_2,e} + Q_{O_2,e} - \dfrac{3\ (n_{H,i} - n_{H,i-1})}{2\ (t_i - t_{i-1})}} \qquad [3.70]$$

Obtenida $x'_{s,i}$ por la ecuación anterior, pueden determinarse las presiones parciales de SO_2 y O_2 en el interior del reactor, en los diferentes intervalos de tiempo entre dos tomas de muestras, mediante la sustitución de la fracción volumétrica de SO_2 a la entrada por la correspondiente al interior del reactor, obteniéndose a partir de la ecuación [3.61] las siguientes:

$$P'_{SO_2,s} = X'_s\ (P_R - P_V) \qquad [3.71]$$

$$P'_{O_2,s} = (1 - X'_s)\ (P_R - P_V) \qquad [3.72]$$

Dado que la transferencia de oxígeno es la etapa controlante de todo el proceso se ha incluido en las tablas 4.1 a 4.5 la presión parcial de O_2, utilizada en el tratamiento de los datos para calcular su concentración en la interfase.

3.8.2.- Suspensiones de $CaCO_3$ y disoluciones de NaOH: Presión parcial de SO_2

Para poder determinar la presión parcial de SO_2, de mezclas SO_2-N_2 empleados como fase gaseosa en los experimentos de absorción de SO_2 en disoluciones de NaOH y en suspensiones de $CaCO_3$, a la entrada del reactor es necesario calcular en primer lugar la suma de sus presiones parciales, ecuación [3.58]. Conocida la presión total en el reactor, la fracción volumétrica de SO_2 en la fase gaseosa a la entrada de este, x_e, definida como la relación entre el caudal volumétrico de SO_2 y N_2

$$x_e = \frac{Q_{SO_2,e}}{Q_{SO_2,e} + Q_{N_2,e}} \qquad [3.73]$$

y la presión de vapor de la disolución (para NaOH) y de la suspensión (para $CaCO_3$) estimables según se indica en el apartado 3.7.1 es posible determinar la presión parcial de SO_2 mediante

$$P_{SO_2,e} = x_e (P_R - P_v) \qquad [3.74]$$

Al igual que para la absorción de mezclas SO_2 y O_2 en disoluciones de catalizadores de la reacción de oxidación el caudal volumétrico de un gas es susceptible de modificarse por cambio de presión y temperatura por lo que en las condiciones en que se han fijado, presión y temperatura en cada boquilla individual, y considerando que se comportan tanto el SO_2 como el N_2 como gases perfectos se calcula el caudal molar de cada gas, independiente de las condiciones de operación, y el total será la suma de ambos, SO_2 y N_2

$$Q'_{SO_2,e} = \frac{P'_{SO_2} \cdot Q_{SO_2,e}}{R \cdot T'_{SO_2}} \qquad Q'_{N_2,e} = \frac{P'_{N_2} \cdot Q_{N_2,e}}{R \cdot T'_{N_2}} \qquad [3.75]$$

Con las ecuaciones [3.75] se pueden calcular la fracción molar de SO_2 a la entrada del reactor.

$$x'_e = \frac{Q'_{SO_2,e}}{Q'_{SO_2,e} + Q'_{N_2,e}} \qquad [3.76]$$

y por tanto la presión parcial de la ecuación [3.74] en base a fracciones molares vendrá expresada por

$$P'_{SO_2,e} = x'_e (P_R - P_v) \qquad [3.77]$$

Las presiones determinadas por las ecuaciones [3.74] y [3.77] tienen valores muy similares o iguales dado que las condiciones aplicadas en las ecuaciones [3.75] en la mayoría de los casos son iguales y en el resto muy próximas.

La presión parcial así determinada es correcta únicamente en el instante de entrada de la mezcla gaseosa al reactor, ya que, debido a la agitación realizada, se considera la hipótesis de mezcla perfecta tanto para la fase gaseosa como la fase líquida. Dado que se está estudiando un proceso de absorción de un componente de la fase gaseosa por la fase líquida en ambas fases se modificará la composición de acuerdo con la densidad de flujo de dicho gas.

Como el proceso de cálculo aplicado, aunque básicamente similar, es diferente para cada caso estudiado se van a tratar cada grupo de experimentos de forma diferenciada.

a) Suspensiones de $CaCO_3$

Para calcular la composición de la fase gaseosa en el interior del reactor es necesario conocer el caudal molar de SO_2 absorbido. Tal como se indica en el Apéndice 2 en el tratamiento de los datos experimentales se determina el número de gramos de SO_2 que se absorben entre cada dos tomas de muestras para análisis. Al igual que en las disoluciones de NaOH se determina el caudal molar medio de SO_2

absorbido, pero dado que en algunos experimentos se llega a disolver todo el $CaCO_3$ la media sólo se hace para aquellos tiempos donde aún existe suspensión inicial.

Conocido el cuadal molar medio de absorción de SO_2 por diferencia con el de entrada se determina el de salida del reactor y con ello puede obtenerse la fracción molar media de SO_2 de la fase gaseosa en el interior del reactor.

$$x'_s = \frac{Q'_{SO_2,e} - Q'_{SO_2,a}}{(Q'_{SO_2,e} - Q'_{SO_2,a}) + Q'_{N_2,e}} \qquad [3.78]$$

Y por modificación de la ecuación [3.77] la presión parcial de SO_2 en el interior del reactor

$$P'_{SO_2,s} = x'_s (P_R - P_v) \qquad [3.79]$$

que es la ecuación empleada en la discusión de resultados del apartado 5.

b) Disoluciones de NaOH

Para determinar la composición de la fase gaseosa en el interior del reactor a lo largo del proceso de absorción, una vez conocidos los caudales molares de ambos componentes gaseosos, SO_2 y N_2, a la entrada, es necesario determinar el caudal molar de SO_2 absorbido.

Tal como se indica en el Apéndice 3 la determinación del SO_2 absorbido en el tiempo se realiza de dos formas diferentes, por volumetría por retroceso con HCl tras analizar el NaOH en disolución y directamente tras la oxidación de todo el SO_2 absorbido por turbidimetría como cristales de $BaSO_4$. En ambas formas se determina la molalidad de NaOH y SO_2 en disolución así como el número de gramos de SO_2 que se absorbe entre toma y toma de muestras para análisis. Al objeto de minimizar los errores que puedan cometerse en un análisis individual se ha optado por determinar valores medios para todo el experimento tal como se indica en el Apéndice 3. Determinado el caudal molar medio de absorción de SO_2, por diferencia con el caudal

de entrada al reactor es posible obtener el de salida y por tanto la composición en la fase gaseosa

$$x'_s = \frac{Q'_{SO_2,e} - Q'_{SO_2,a}}{(Q'_{SO_2,e} - Q'_{SO_2,a}) + Q'_{N_2,e}} \qquad [3.80]$$

Obtenida la fracción molar media de SO_2 en la fase gaseosa es posible determinar la presión parcial de SO_2 en el interior del reactor por modificación de la ecuación [3.77]

$$P'_{SO_2,s} = x'_s (P_R - P_v) \qquad [3.81]$$

que es la ecuación empleada en el apartado de discusión de resultados.

3.9.- ESTIMACIÓN DE LA SOLUBILIDAD DEL OXÍGENO EN FASE LÍQUIDA

Como se ha comentado en el apartado 2.2 para el caso de absorción química con reacción química simultánea de SO_2 y O_2 será necesario conocer la solubilidad del O_2 así como el efecto que sobre ella puedan tener los electrolitos presentes.

Para calcular la solubilidad de un gas que no reacciona al disolverse, tanto Danckwerts (1970) como Chanpertier (1981) utilizan el método de Van Krevelen y Hoftijzer el cual relaciona la constante de la Ley de Henry de la disolución con la correspondiente al agua pura a la misma temperatura por medio de la expresión:

$$\log \left[\frac{H}{H^{\circ}}\right] = h\, I \qquad [3.82]$$

donde:

h = suma de las contribuciones de los iones positivos y negativos y de la especie gaseosa

I = fuerza iónica molar = $\frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$

C_i = concentración molar de los iones de valencia Z_i

H = constante de la Ley de Henry de la disolución

H^o = constante de la Ley de Henry del agua pura a esa temperatura

Danckwerts y Charpentier hacen referencia a los valores obtenidos por Van Krevelen y Hoftijzer, Barret y Onda para las contribuciones de los iones y del gas absorbedor, proporcionando cada uno de ellos valores distintos. En la tabla siguiente se dan los valores de las contribuciones para los iones presentes en las disoluciones utilizadas en esta investigación.

Danckwerts

ion	h_+	ion	h_-
H^+	0,000	SO_4^{2-}	0,022
Mn^{2+}	0,046	Cl^-	0,021
Fe^{3+}	0,049		
Cu^+	0,048		
Cu^{2+}	0,048		

Charpentier

ion	h_+	ion	h_-
H^+	- 0,1110	SO_4^{2-}	0.3446
Mn^{2+}	- 0,0624	Cl^-	0,3416
Fe^{3+}	-0,0602		
Fe^{2+}	- 0.0602		
Cu^+	-0,0590		
Cu^{2+}	- 0.0590		

Para la contribución del gas, h_G, ambos autores recogen su variación con la temperatura e indican que las variaciones de h con ésta sólo son debidos a h_G. En la tabla se dan los valores de la contribución del O_2 a distintas temperaturas y según cada autor:

h_G

T, °C	Danckwerts	Charpentier
0	---	- 0.1653
15	0.034	- 0.1786
20	---	- 0.1771
25	0.022	- 0.1892

Al no disponerse de los valores de h_G a las temperaturas utilizadas será necesario interpolar, para lo que se han linealizado estos valores con la temperatura para cada autor, obteniéndose la siguiente tabla:

	h_G	
T, °C	Danckwerts	Charpentier
10	0.040	- 0.1733
20	0.028	- 0.1818
30	0.016	- 0.1903
40	0.004	- 0.1988

En el caso de una disolución de varias sales, la ecuación de Van Krevelen y Hoftijzer es de la forma:

$$\log \left[\frac{H}{H^{\circ}}\right] = \sum_j h_j I_j \qquad [3.83]$$

donde j corresponde a cada sal. En nuestro caso, simultáneamente, sólo hay ácido sulfúrico y sulfato de manganeso II o sulfato de hierro II o sulfato de cobre II o cloruro de hierro III o cloruro de cobre I, por lo que esta ecuación quedará de la forma:

$$\log \left[\frac{H}{H^{\circ}}\right] = h_1 I_1 + h_2 I_2 \qquad [3.84]$$

siendo el subíndice 1 el ácido sulfúrico y el 2 el sulfato o cloruro del catalizador.

Para el caso del ácido sulfúrico se supone que se encuentra totalmente disociado:

$$H_2SO_4 \longrightarrow 2\ H^+ + SO_4^= \qquad [3.85]$$

con lo cual la fuerza iónica, I_1, será:

$$I_1 = \frac{1}{2} [SO_4^=] (2)^2 + \frac{1}{2} [H^+] (1)^2 \qquad [3.86]$$

si se supone que todos los hidrogeniones proceden del ácido sulfúrico su concentración será doble que la del anión sulfato y como éste tiene igual concentración que el ácido original sustituyendo en la ecuación de la fuerza iónica quedará:

$$I_1 = \frac{1}{2} [SO_4^-] 4 + \frac{1}{2} 2 [SO_4^-] = 3 [H_2SO_4] \qquad [3.87]$$

y en el caso del sulfato de catalizador (Mn^{2+} y Fe^{2+}) será:

$$I_2 = \frac{1}{2} [SO_4^-] (2)^2 + \frac{1}{2} [Cat^{2+}] (2)^2 = 4 [CatSO_4] \qquad [3.88]$$

con lo cual quedará:

$$\log \left[\frac{H}{H^\circ}\right] = 3 h_1 [H_2SO_4] + 4 h_2 [CatSO_4] \qquad [3.89]$$

ecuación que se utilizará para obtener la constante de la Ley de Henry de la disolución, H, correspondiente a la solubilidad del oxígeno.

Para el $FeCl_3$:

$$I_3 = \frac{1}{2} [Cl^-] (1)^2 + \frac{1}{2} [Fe^{3+}] (3)^2 = 6 [FeCl_3] \qquad [3.90]$$

con lo que:

$$\log \left[\frac{H}{H^\circ}\right] = 3 h_1 [H_2SO_4] + 6 h_3 [FeCl_3] \qquad [3.91]$$

Para el CuCl:

$$I_3 = \frac{1}{2} [Cl^-] (1)^2 + \frac{1}{2} [Cu^+] (1)^2 = [CuCl] \qquad [3.92]$$

con lo que:

$$\log \left[\frac{H}{H^\circ}\right] = 3 h_1 [H_2SO_4] + h_4 [CuCl] \qquad [3.93]$$

Según la ecuación anterior, será necesario conocer la constante de la Ley de Henry del agua pura a cada temperatura utilizada, para esto se utiliza el coeficiente de Bunsen, α_B, definido como, Schumpe (1985):

$$\alpha_B = \frac{\text{volumen de gas a 0 °C y 101325 Pa}}{\text{volumen de disolvente a 101325 Pa de gas}} \qquad [3.94]$$

estando la constante de la Ley de Henry:

$$H^\circ = \frac{P}{M} \ \text{Pa} \cdot \text{L/mol} \qquad [3.95]$$

donde:

P = presión parcial del gas (Pa)

M = concentración del gas en disolución (mol/L)

está relacionada con el coeficiente de Bunsen mediante:

$$\alpha_B = 101,3 \ \frac{V_o}{H^\circ} \qquad [3.96]$$

donde el volumen molar del gas, V_o, a 0 °C y 101325 Pa, tiene un valor de:

$$V_o = \frac{1}{\rho_o} P_m \ 10^3 = 22394,8492 \ \text{cm}^3/\text{mol} \qquad [3.97]$$

y donde se han sustituido:

ρ = densidad del oxígeno a 0 °C y 101325 Pa = 1,4289 g/L [Perry y Chilton (1982)]

P_m = peso molecular del oxígeno = 32 g/mol

Por lo que sustituyendo en la ecuación [3.96] el valor de V_o se obtiene:

$$H^\circ = \frac{2268598}{\alpha_B} \ \text{Pa} \cdot \text{L/mol} = \frac{22,3893}{\alpha_B} \ \text{atm} \cdot \text{L/mol} \qquad [3.98]$$

A partir de esta ecuación y de la expresión proporcionada por Schumpe (1985) para el coeficiente de Bunsen, válida en el intervalo de temperaturas comprendido entre 0 y 50 °C:

$$\alpha_B = 4,9 \cdot 10^{-2} - 1,335 \cdot 10^{-3} \ t + 2,759 \cdot 10^{-5} \ t^2 - 3,235 \cdot 10^{-7} \ t^3 + 1,614 \cdot 10^{-9} \ t^4 \qquad [3.99]$$

siendo t es la temperatura en °C, se obtienen las constantes de la Ley de Henry para el oxígeno, a las temperaturas utilizadas, que se recogen en la siguiente tabla:

T, °C	α_B 10^2	H^o 10^{-2}, atm·L/mol	H^o 10^{-5}, mm Hg·L/mol
10	3.8102	5.8762	4.4659
20	3.1006	7.2209	5.4879
30	2.6354	8.4956	6.4567
40	2.3172	9.6623	7.3433

Finalmente, mediante la ecuación de Van Krevelen y Hoftijzer, una vez calculadas la suma de las contribuciones iónicas y del gas, la fuerza iónica de la disolución de electrolitos y la constante de la Ley de Henry para el oxígeno a cada temperatura, puede obtenerse la constante de la Ley de Henry que corresponde a la disolución:

$$H = H^\circ \cdot 10^{hI} \qquad [3.100]$$

y por tanto, con la presión parcial de oxígeno correspondiente a cada experimento, la solubilidad del mismo en la disolución que, supuesta la hipótesis de equilibrio interfacial, será la concentración de oxígeno existente en la interfase:

$$[O_2]_i = \frac{P_{O_2}}{H} \ \text{mol/L} \qquad [3.101]$$

4. ABSORCIÓN SIMULTÁNEA DE SO_2 Y O_2 CON REACCIÓN QUÍMICA CATALIZADA

4.1 RESULTADOS EXPERIMENTALES

Los resultados experimentales correspondientes a la absorción simultánea de SO_2 y O_2 en disoluciones de distintas concentraciones de sulfatos de Mn (II), Fe (II), Cu (II) y de cloruros de Fe (III) y Cu (I) se recogen en las tablas 4.1 a 4.5. En todas ellas se incluyen los volúmenes inicial y final de fase líquida (V_i y V_f) existentes en cada intervalo de tiempo y determinados por el procedimiento que se describe en el Apéndice 1. También se incluyen a cada tiempo las molaridades de SO_2 total, M_{ST}, y de ácido sulfúrico generado, M_H, la presión parcial de O_2, P_{O_2}, los kilogramos de agua por litro de disolución, c_a, que permiten transformar las molaridades en molalidades y la concentración de oxígeno en la interfase calculada de acuerdo con los parámetros de efecto salino de Danckwerts, $[O_2]_i$ (d); todos estos valores se han determinado a partir de los datos de análisis de las muestras según se detalla en el citado Apéndice.

En el encabezamiento de cada experimento de las tablas 4.1 a 4.5 se incluyen la temperatura, la molalidad y la molaridad inicial de sal catalizadora, m_{CT} y M_{CT} respectivamente, y la presión existente en el reactor, P_R en mm Hg. La temperatura se modificó en el intervalo de 10 a 40 °C con disoluciones de sulfato de Mn (II) y se mantuvo en 20 °C en los restantes casos.

Todos los experimentos se han realizado con agitación constante de 400 rpm, volumen inicial de disolución, V_i, de 0,2 L y un valor de x'_e de 0,1 que establece la proporción en que se encuentran los caudales de SO_2 y O_2 a la entrada de la fase gaseosa en el reactor según la ecuación deducida en el apartado 3.7:

$$x'_e = \frac{Q'_{SO_2,e}}{Q'_{SO_2,e} + Q'_{O_2,e}} \qquad [4.1]$$

$Q'_{SO_2,e}$ - caudal molar de SO_2, mol/min

$Q'_{O_2,e}$ - caudal de molar O_2, mol/min

Tabla 4.1.- Sulfato de manganeso (II)

$m_{CT} = 0.050102 \quad M_{CT} = 0.050 \quad P_R = 712$

T = 10 °C

t	V_i	V_f	M_{ST}	M_H	c_a	P_{O_2}	$[O_2]_i \cdot 10^3$
1	0,2000	0,2023	0,242	0,049	0,992	84,68	1,3254
2	0,1993	0,1997	0,279	0,065	0,990	84,45	1,3130
3	0,1957	0,1959	0,265	0,088	0,989	84,50	1,3009
6	0,1931	0,1936	0,270	0,135	0,986	84,45	1,2747
7	0,1901	0,1903	0,269	0,156	0,985	84,49	1,2638
8	0,1870	0,1870	0,252	0,171	0,985	84,45	1,2548
9	0,1844	0,1846	0,260	0,188	0,984	84,46	1,2459

$m_{CT} = 0.200616 \quad M_{CT} = 0.200 \quad P_R = 711$

T = 10 °C

t	V_i	V_f	M_{ST}	M_H	c_a	P_{O_2}	$[O_2]_i \cdot 10^3$
1	0,2000	0,2028	0,252	0,093	0,986	84,83	1,1243
2	0,1992	0,1998	0,281	0,129	0,983	84,43	1,1028
3	0,1963	0,1967	0,291	0,158	0,982	84,39	1,0888
6	0,1929	0,1935	0,249	0,237	0,979	84,36	1,0532
7	0,1890	0,1892	0,231	0,268	0,978	84,39	1,0397
8	0,1858	0,1860	0,230	0,291	0,977	84,34	1,0290
9	0,1824	0,1827	0,218	0,325	0,975	84,41	1,0152

Tabla 4.1.- (Continuación). Sulfato de manganeso (II)

$m_{CT} = 0.005009 \quad M_{CT} = 0.005 \quad P_R = 713$

T = 20 °C

t	V_i	V_f	M_{ST}	M_H	c_a	P_{O_2}	$[O_2]_i \cdot 10^3$
1	0,2000	0,2017	0,189	0,025	0,995	83,62	1,1281
2	0,1986	0,1988	0,190	0,037	0,994	83,54	1,1222
3	0,1954	0,1954	0,174	0,046	0,994	83,51	1,1186
6	0,1919	0,1924	0,185	0,084	0,992	83,54	1,1043
7	0,1884	0,1885	0,174	0,096	0,991	83,54	1,0996
8	0,1852	0,1852	0,166	0,109	0,991	83,54	1,0949
9	0,1819	0,1819	0,162	0,120	0,991	83,53	1,0905

$m_{CT} = 0.010018 \quad M_{CT} = 0.010 \quad P_R = 706$

T = 20 °C

t	V_i	V_f	M_{ST}	M_H	c_a	P_{O_2}	$[O_2]_i \cdot 10^3$
1	0,2000	0,2016	0,180	0,025	0,995	82,74	1,1113
2	0,1987	0,1990	0,212	0,038	0,993	82,66	1,1054
3	0,1958	0,1960	0,203	0,059	0,992	82,72	1,0980
6	0,1922	0,1925	0,187	0,094	0,991	82,66	1,0843
7	0,1903	0,1904	0,185	0,107	0,990	82,67	1,0794
8	0,1871	0,1872	0,184	0,117	0,990	82,65	1,0753
9	0,1845	0,1845	0,162	0,133	0,990	82,68	1,0699

Tabla 4.1.- (Continuación). Sulfato de manganeso (II)

$m_{CT} = 0.025047 \quad M_{CT} = 0.025 \quad P_R = 706$

T = 20 °C

t	V_i	V_f	M_{ST}	M_H	c_a	P_{O_2}	$[O_2]_i \cdot 10^3$
1	0,2000	0,2020	0,208	0,044	0,993	82,96	1,0923
2	0,1983	0,1988	0,227	0,068	0,991	82,83	1,0816
3	0,1951	0,1953	0,211	0,094	0,990	82,84	1,0721
6	0,1924	0,1930	0,204	0,158	0,986	82,81	1,0485
7	0,1888	0,1890	0,196	0,182	0,985	82,83	1,0401
8	0,1859	0,1861	0,191	0,205	0,984	82,83	1,0317
9	0,1832	0,1833	0,185	0,218	0,984	82,76	1,0265

$m_{CT} = 0.0500102 \quad M_{CT} = 0.050 \quad P_R = 700$

T = 20 °C

t	V_i	V_f	M_{ST}	M_H	c_a	P_{O_2}	$[O_2]_i \cdot 10^3$
1	0,2000	0,2017	0,157	0,049	0,994	82,26	1,0579
2	0,1988	0,1993	0,164	0,084	0,992	82,17	1,0440
3	0,1965	0,1966	0,159	0,103	0,991	82,06	1,0359
5	0,1937	0,1942	0,136	0,167	0,988	82,15	1,0145
6	0,1920	0,1923	0,142	0,190	0,986	82,10	1,0058
7	0,1892	0,1895	0,147	0,216	0,985	82,11	0,9972
8	0,1859	0,1861	0,150	0,234	0,984	82,07	0,9905
9	0,1824	0,1827	0,136	0,276	0,982	82,22	0,9780

Tabla 4.1.- (Continuación). Sulfato de manganeso (II)

$m_{CT} = 0.1002 \quad M_{CT} = 0.100 \quad P_R = 710$

T = 20 °C

t	V_i	V_f	M_{ST}	M_H	c_a	P_{O_2}	$[O_2]_i \cdot 10^3$
1	0,2000	0,2018	0,174	0,051	0,992	83,48	1,0268
2	0,1990	0,1995	0,186	0,088	0,990	83,39	1,0128
6	0,1952	0,1964	0,164	0,217	0,983	83,37	0,9691
7	0,1922	0,1927	0,192	0,255	0,980	83,41	0,9572
8	0,1890	0,1891	0,181	0,275	0,979	83,29	0,9492
9	0,1862	0,1864	0,174	0,301	0,978	83,33	0,9413

$m_{CT} = 0.2006 \quad M_{CT} = 0.200 \quad P_R = 699$

$T = 20 \ ^{\circ}C$

t	V_i	V_f	M_{ST}	M_H	c_a	P_{O_2}	$[O_2]_i \cdot 10^3$
1	0,2000	0,2032	0,260	0,122	0,983	82,59	0,9091
2	0,1999	0,2003	0,249	0,163	0,981	82,04	0,8907
3	0,1968	0,1973	0,237	0,218	0,979	82,14	0,8752
6	0,1936	0,1945	0,215	0,313	0,975	81,99	0,8462
7	0,1905	0,1910	0,208	0,358	0,972	82,08	0,8343
8	0,1878	0,1882	0,200	0,400	0,970	82,06	0,8224
9	0,1848	0,1853	0,196	0,448	0,968	82,10	0,8096

Tabla 4.1.- (Continuación). Sulfato de manganeso II

$m_{CT} = 0.3012 \quad M_{CT} = 0.300 \quad P_R = 698$

T = 20 °C

t	V_i	V_f	M_{ST}	M_H	c_a	P_{O_2}	$[O_2]_i \cdot 10^3$
1	0,2000	0,2033	0,201	0,170	0,981	82,87	0,8227
2	0,1994	0,2001	0,225	0,225	0,977	82,10	0,8003
3	0,1966	0,1969	0,213	0,258	0,976	81,95	0,7900
6	0,1941	0,1949	0,171	0,367	0,971	81,98	0,7621
7	0,1918	0,1921	0,166	0,399	0,970	81,96	0,7537
8	0,1884	0,1888	0,161	0,441	0,968	82,02	0,7438
9	0,1862	0,1866	0,163	0,485	0,966	82,03	0,7333

$m_{CT} = 0.4020 \quad M_{CT} = 0.400 \quad P_{R\,=}\ 702$

T = 20 °C

t	V_i	V_f	M_{ST}	M_H	c_a	P_{O_2}	$[O_2]_i \cdot 10^3$
1	0,2000	0,2030	0,227	0,133	0,980	83,08	0,7655
2	0,1998	0,2004	0,241	0,180	0,977	82,49	0,7486
3	0,1970	0,1974	0,226	0,231	0,975	82,52	0,7363
6	0,1930	0,1941	0,198	0,351	0,970	82,45	0,7072
7	0,1909	0,1911	0,190	0,373	0,969	82,34	0,7011
8	0,1886	0,1888	0,185	0,397	0,968	82,35	0,6957
9	0,1855	0,1859	0,187	0,440	0,966	82,47	0,6870

Tabla 4.1.- (Continuación). Sulfato de manganeso II

$m_{CT} = 0.5030 \quad M_{CT} = 0.500 \quad P_R = 714$

T = 20 °C

t	V_i	V_f	M_{ST}	M_H	c_a	P_{O_2}	$[O_2]_i \cdot 10^3$
1	0,2000	0,2028	0,182	0,150	0,979	84,67	0,7110
2	0,1999	0,2001	0,192	0,169	0,978	83,77	0,6992
3	0,1974	0,1976	0,161	0,208	0,977	83,91	0,6912
6	0,1946	0,1955	0,144	0,310	0,972	83,88	0,6686
7	0,1928	0,1933	0,136	0,360	0,970	83,99	0,6586
8	0,1897	0,1901	0,155	0,387	0,968	83,84	0,6519
9	0,1881	0,1887	0,165	0,443	0,965	83,97	0,6433

$x = 0.1 \quad m_{CT} = 0.7569 \quad M_{CT} = 0.750 \quad P_R = 699$

T = 20 °C

t	V_i	V_f	M_{ST}	M_H	c_a	P_{O_2}	$[O_2]_i$ *1000
1	0,2000	0,2037	0,241	0,208	0,970	83,32	0,5537
2	0,2001	0,2004	0,230	0,237	0,969	82,09	0,5405
3	0,1969	0,1973	0,206	0,291	0,967	82,25	0,5322
6	0,1944	0,1951	0,174	0,390	0,963	82,12	0,5149
7	0,1932	0,1932	0,156	0,404	0,963	81,10	0,5117
8	0,1896	0,1897	0,137	0,434	0,962	82,10	0,5073
9	0,1878	0,1882	0,153	0,461	0,960	82,09	0,5031

Tabla 4.1.- (Continuación). Sulfato de manganeso II

$m_{CT} = 0.050102 \quad M_{CT} = 0.050 \quad P_R = 707$

T = 30 °C

t	V_i	V_f	M_{ST}	M_H	c_a	P_{O_2}	$[O_2]_i \cdot 10^3$
1	0,2000	0,2020	0,150	0,078	0,990	81,58	0,8936
2	0,1991	0,1996	0,133	0,132	0,987	81,43	0,8794
3	0,1962	0,1968	0,124	0,187	0,985	81,44	0,8671
6	0,1936	0,1950	0,109	0,331	0,977	81,43	0,8349
7	0,1916	0,1921	0,107	0,376	0,975	81,41	0,8250
8	0,1884	0,1890	0,096	0,436	0,972	81,52	0,8133
9	0,1855	0,1859	0,089	0,484	0,970	81,45	0,8025

$m_{CT} = 0.200616 \quad M_{CT} = 0.200 \quad P_R = 713$

T = 30 °C

t	V_i	V_f	M_{ST}	M_H	c_a	P_{O_2}	$[O_2]_i \cdot 10^3$
1	0,2000	0,2027	0,159	0,145	0,983	82,78	0,7948
2	0,1995	0,2002	0,145	0,223	0,979	82,34	0,7750
3	0,1964	0,1970	0,138	0,284	0,976	82,24	0,7620
6	0,1930	0,1950	0,118	0,489	0,966	82,32	0,7240
7	0,1917	0,1924	0,114	0,557	0,963	82,33	0,7116
8	0,1900	0,1908	0,116	0,627	0,959	82,36	0,6993
9	0,1866	0,1874	0,103	0,719	0,955	82,51	0,6844

Tabla 4.1.- (Continuación). Sulfato de manganeso II

$m_{CT} = 0.050102 \quad M_{CT} = 0.050 \quad P_R = 709$

T = 40 °C

t	V_i	V_f	M_{ST}	M_H	c_a	P_{O_2}	$[O_2]_i \cdot 10^3$
1	0,2000	0,2020	0,092	0,118	0,986	79,26	0,7671
2	0,1974	0,1981	0,070	0,198	0,983	79,04	0,7540
3	0,1941	0,1949	0,068	0,272	0,979	79,01	0,7440
6	0,1909	0,1930	0,056	0,480	0,968	79,04	0,7172
7	0,1896	0,1904	0,053	0,563	0,964	79,14	0,7076
8	0,1869	0,1876	0,050	0,636	0,960	79,09	0,6981
9	0,1835	0,1843	0,049	0,711	0,956	79,12	0,6891

$m_{CT} = 0.100235 \quad M_{CT} = 0.100 \quad P_R = 707$

T = 40 °C

t	V_i	V_f	M_{ST}	M_H	c_a	P_{O_2}	$[O_2]_i \cdot 10^3$
1	0,2000	0,2019	0,089	0,115	0,986	79,00	0,7403
2	0,1994	0,2003	0,075	0,202	0,981	78,84	0,7276
3	0,1971	0,1981	0,066	0,295	0,977	78,91	0,7163
6	0,1952	0,1975	0,058	0,514	0,965	78,84	0,6886
7	0,1945	0,1955	0,055	0,605	0,960	78,98	0,6789
8	0,1926	0,1934	0,057	0,673	0,957	78,85	0,6697
9	0,1904	0,1910	0,055	0,736	0,954	78,83	0,6621

Tabla 4.1.- (Continuación). Sulfato de manganeso II

$m_{CT} = 0.200616 \quad M_{CT} = 0.200 \quad P_R = 714$

T = 40 °C

t	V_i	V_f	M_{ST}	M_H	c_a	P_{O_2}	$[O_2]_i \cdot 10^3$
1	0,2000	0,2025	0,089	0,169	0,981	80,23	0,6978
2	0,1989	0,1997	0,071	0,261	0,976	79,74	0,6825
3	0,1963	0,1975	0,068	0,372	0,971	79,90	0,6708
6	0,1938	0,1963	0,061	0,616	0,958	79,76	0,6421
7	0,1934	0,1942	0,054	0,690	0,955	79,74	0,6338
8	0,1917	0,1924	0,055	0,759	0,951	79,72	0,6261
9	0,1890	0,1903	0,058	0,887	0,944	80,13	0,6156

$m_{CT} = 0.402018 \quad M_{CT} = 0.400 \quad P_R = 714$

T = 40 °C

t	V_i	V_f	M_{ST}	M_H	c_a	P_{O_2}	$[O_2]_i \cdot 10^3$
1	0,2000	0,2032	0,098	0,229	0,974	80,71	0,6103
2	0,1996	0,2004	0,078	0,312	0,970	79,75	0,5947
3	0,1968	0,1978	0,062	0,416	0,965	79,91	0,5856
6	0,1948	0,1970	0,054	0,631	0,955	79,76	0,5639
7	0,1937	0,1944	0,051	0,701	0,951	79,76	0,5574
8	0,1910	0,1922	0,053	0,816	0,946	80,08	0,5491
9	0,1884	0,1891	0,049	0,889	0,942	79,82	0,5407

Tabla 4.2.- Sulfato de hierro II

$m_{CT} = 0.0501 \quad M_{CT} = 0.050 \quad P_R = 741$

T = 20 °C

t	V_i	V_f	M_{ST}	M_H	c_a	P_{O_2}	$[O_2]_i \cdot 10^3$
1	0,2000	0,2014	0,221	0,018	0,989	86,94	1,1289
2	0,1978	0,1979	0,234	0,020	0,988	86,83	1,1267
3	0,1935	0,1935	0,222	0,047	0,988	87,00	1,1184
6	0,1884	0,1883	0,193	0,106	0,989	86,96	1,0950
7	0,1837	0,1838	0,196	0,126	0,989	86,95	1,0877
8	0,1790	0,1789	0,180	0,142	0,989	86,93	1,0812
9	0,1746	0,1737	0,000	0,168	0,994	86,99	1,0719

$m_{CT} = 0.1002 \quad M_{CT} = 0.100 \quad P_R = 735$

T = 20 °C

t	V_i	V_f	M_{ST}	M_H	c_a	P_{O_2}	$[O_2]_i \cdot 10^3$
1	0,2000	0,2015	0,238	0,002	0,987	86,11	1,0748
2	0,1943	0,1945	0,268	0,021	0,986	86,23	1,0693
3	0,1905	0,1903	0,221	0,072	0,987	86,45	1,0530
6	0,1871	0,1870	0,188	0,148	0,987	86,28	1,0239
7	0,1828	0,1829	0,186	0,191	0,987	86,39	1,0101
8	0,1787	0,1787	0,183	0,220	0,987	86,30	0,9989
9	0,1743	0,1743	0,178	0,240	0,987	86,24	0,9915

Tabla 4.2.- (Continuación). Sulfato de hierro II

$m_{CT} = 0.2006 \quad M_{CT} = 0.200 \quad P_R = 741$

T = 20 °C

t	V_i	V_f	M_{ST}	M_H	c_a	P_{O_2}	$[O_2]_i \cdot 10^3$
1	0,2000	0,2016	0,241	0,084	0,983	87,37	0,9690
2	0,1974	0,1974	0,223	0,129	0,984	87,09	0,9511
3	0,1938	0,1939	0,223	0,149	0,984	86,93	0,9425
6	0,1909	0,1910	0,227	0,252	0,983	87,02	0,9110
7	0,1870	0,1867	0,166	0,293	0,984	87,07	0,8983
8	0,1834	0,1834	0,168	0,293	0,984	86,80	0,8955
9	0,1816	0,1814	0,145	0,309	0,985	86,90	0,8914

$m_{CT} = 0.2006 \quad M_{CT} = 0.200 \quad P_R = 741$

T = 20 °C

t	V_i	V_f	M_{ST}	M_H	c_a	P_{O_2}	$[O_2]_i \cdot 10^3$
1	0,2000	0,2014	0,216	0,018	0,985	86,96	0,9865
2	0,1959	0,1960	0,228	0,050	0,984	87,06	0,9767
3	0,1904	0,1903	0,210	0,082	0,984	87,05	0,9660
6	0,1855	0,1855	0,190	0,153	0,985	87,00	0,9419
7	0,1790	0,1788	0,152	0,178	0,986	87,00	0,9337
8	0,1749	0,1748	0,126	0,195	0,986	86,95	0,9276
9	0,1711	0,1711	0,129	0,229	0,986	87,06	0,9178

Tabla 4.2.- (Continuación). Sulfato de hierro II

$m_{CT} = 0.3013 \quad M_{CT} = 0.300 \quad P_R = 743$

T = 20 °C

t	V_i	V_f	M_{ST}	M_H	c_a	P_{O_2}	$[O_2]_i \cdot 10^3$
1	0,2000	0,2016	0,261	0,014	0,981	87,18	0,9056
2	0,1970	0,1970	0,256	0,030	0,981	87,19	0,9009
3	0,1922	0,1922	0,242	0,054	0,981	87,25	0,8940
6	0,1886	0,1882	0,166	0,113	0,983	87,22	0,8752
7	0,1853	0,1853	0,159	0,142	0,983	87,28	0,8671
8	0,1792	0,1792	0,153	0,166	0,983	87,25	0,8595
9	0,1762	0,1763	0,150	0,193	0,983	87,27	0,8517

$m_{CT} = 0.4023 \quad M_{CT} = 0.400 \quad P_R = 739$

T = 20 °C

t	V_i	V_f	M_{ST}	M_H	c_a	P_{O_2}	$[O_2]_i \cdot 10^3$
1	0,2000	0,2014	0,236	0,017	0,979	86,73	0,8231
2	0,1977	0,1978	0,248	0,026	0,978	86,68	0,8201
3	0,1935	0,1935	0,232	0,051	0,979	86,79	0,8139
6	0,1872	0,1870	0,194	0,118	0,979	86,77	0,7949
7	0,1828	0,1828	0,200	0,151	0,979	86,84	0,7865
8	0,1799	0,1799	0,184	0,182	0,979	86,82	0,7780
9	0,1760	0,1759	0,157	0,182	0,980	86,63	0,7761

Tabla 4.2.- (Continuación). Sulfato de hierro II

$m_{CT} = 0.4023 \quad M_{CT} = 0.400 \quad P_R = 739$

T = 20 °C

t	V_i	V_f	M_{ST}	M_H	c_a	P_{O_2}	$[O_2]_i \cdot 10^3$
1	0,2000	0,2013	0,211	0,048	0,979	86,96	0,8160
2	0,1966	0,1965	0,202	0,057	0,980	86,68	0,8109
3	0,1917	0,1916	0,187	0,094	0,980	86,87	0,8023
6	0,1861	0,1859	0,148	0,172	0,981	86,80	0,7803
7	0,1819	0,1818	0,127	0,188	0,981	86,73	0,7751
8	0,1781	0,1781	0,114	0,212	0,981	86,78	0,7691
9	0,1742	0,1744	0,144	0,222	0,980	86,70	0,7659

Tabla 4.3.- Sulfato de cobre II

$m_{CT} = 0.0501 \quad M_{CT} = 0.050 \quad P_R = 740$

T = 20 °C

t	V_i	V_f	M_{ST}	M_H	c_a	P_{O_2}	$[O_2]_i \cdot 10^3$
1	0,2000	0,2018	0,233	0,021	0,991	86,84	1,1268
2	0,1962	0,1960	0,190	0,021	0,993	86,70	1,1248
3	0,1931	0,1919	0,000	0,023	0,999	86,71	1,1238
6	0,1901	0,1915	0,214	0,026	0,992	86,70	1,1230

$m_{CT} = 0.1001 \quad M_{CT} = 0.100 \quad P_R = 749$

T = 20 °C

t	V_i	V_f	M_{ST}	M_H	c_a	P_{O_2}	$[O_2]_i \cdot 10^3$
1	0,2000	0,2014	0,206	0,000	0,993	87,76	1,0965
2	0,1982	0,1984	0,206	0,029	0,992	87,96	1,0882
3	0,1948	0,1948	0,201	0,032	0,992	87,78	1,0847
6	0,1908	0,1909	0,203	0,039	0,991	87,77	1,0823
7	0,1877	0,1878	0,211	0,042	0,991	87,78	1,0812
8	0,1846	0,1846	0,206	0,048	0,991	87,80	1,0791
9	0,1804	0,1804	0,198	0,052	0,991	87,79	1,0774

Tabla 4.3.- (Continuación). Sulfato de cobre II

$m_{CT} = 0.2003 \quad M_{CT} = 0.200 \quad P_R = 739$

T = 20 °C

t	V_i	V_f	M_{ST}	M_H	c_a	P_{O_2}	$[O_2]_i \cdot 10^3$
1	0,2000	0,2016	0,204	0,032	0,990	86,81	0,9813
2	0,1972	0,1972	0,196	0,032	0,991	86,59	0,9787
3	0,1924	0,1924	0,178	0,046	0,991	86,69	0,9749
6	0,1886	0,1886	0,170	0,054	0,991	86,61	0,9714
7	0,1841	0,1842	0,162	0,063	0,991	86,66	0,9688
8	0,1785	0,1785	0,151	0,073	0,991	86,66	0,9655
9	0,1744	0,1745	0,145	0,083	0,990	86,66	0,9624

Tabla 4.4.- Cloruro de hierro III

$m_{CT} = 0.1004 \quad M_{CT} = 0.100 \quad P_R = 742$

T = 20 °C

t	V_i	V_f	M_{ST}	M_H	c_a	P_{O_2}	$[O_2]_i \cdot 10^3$
1	0,2000	0,2018	0,173	0,094	0,991	87,61	1,0129
2	0,1956	0,1958	0,169	0,130	0,990	87,19	0,9957
3	0,1892	0,1893	0,164	0,141	0,990	87,01	0,9901
6	0,1825	0,1831	0,157	0,238	0,987	87,16	0,9595
7	0,1795	0,1797	0,172	0,252	0,986	87,04	0,9537
8	0,1726	0,1727	0,169	0,280	0,985	87,13	0,9455
9	0,1654	0,1648	0,000	0,328	0,989	87,23	0,9307

$m_{CT} = 0.3033 \quad M_{CT} = 0.300 \quad P_R = 740$

T = 20 °C

t	V_i	V_f	M_{ST}	M_H	c_a	P_{O_2}	$[O_2]_i \cdot 10^3$
1	0,2000	0,2020	0,140	0,165	0,992	87,89	0,7551
2	0,1987	0,1986	0,098	0,186	0,992	86,85	0,7407
3	0,1952	0,1956	0,135	0,207	0,990	86,86	0,7359
6	0,1918	0,1925	0,181	0,274	0,987	86,87	0,7202
7	0,1888	0,1888	0,174	0,274	0,987	86,72	0,7189
8	0,1853	0,1855	0,160	0,318	0,986	87,01	0,7107
9	0,1823	0,1823	0,141	0,345	0,986	86,89	0,7033

Tabla 4.4.- (Continuación). Cloruro de hierro III

$m_{CT} = 0.4044 \quad M_{CT} = 0.400 \quad P_R = 740$

T = 20 °C

t	V_i	V_f	M_{ST}	M_H	c_a	P_{O_2}	$[O_2]_i \cdot 10^3$
1	0,2000	0,2023	0,149	0,212	0,991	88,23	0,6517
2	0,1989	0,1992	0,180	0,230	0,989	86,84	0,6379
3	0,1941	0,1942	0,187	0,245	0,988	86,81	0,6347
6	0,1902	0,1906	0,198	0,299	0,986	86,84	0,6238
7	0,1851	0,1851	0,197	0,311	0,986	86,80	0,6209
8	0,1793	0,1794	0,197	0,328	0,986	86,83	0,6176
9	0,1751	0,1751	0,171	0,354	0,985	86,88	0,6125

Tabla 4.5.- Cloruro de cobre I

$m_{CT} = 0.0501 \quad M_{CT} = 0.05 \quad P_R = 746$

T = 20 °C

t	V_i	V_f	M_{ST}	M_H	c_a	P_{O_2}	$[O_2]_i \cdot 10^3$
1	0,2000	0,2013	0,198	0,000	0,989	87,41	1,1815
2	0,1985	0,1990	0,267	0,008	0,987	87,47	1,1790
3	0,1952	0,1951	0,252	0,008	0,987	87,41	1,1782
6	0,1899	0,1900	0,238	0,031	0,987	87,46	1,1697
7	0,1867	0,1866	0,233	0,031	0,987	87,41	1,1690
8	0,1815	0,1802	0,000	0,042	0,994	87,48	1,1654
9	0,1787	0,1803	0,259	0,052	0,985	87,48	1,1616

$m_{CT} = 0.1003 \quad M_{CT} = 0.100 \quad P_R = 743$

T = 20 °C

t	V_i	V_f	M_{ST}	M_H	c_a	P_{O_2}	$[O_2]_i \cdot 10^3$
1	0,2000	0,2018	0,243	0,026	0,984	87,23	1,1559
2	0,1971	0,1973	0,267	0,032	0,983	87,10	1,1516
3	0,1931	0,1931	0,248	0,040	0,983	87,11	1,1485
6	0,1887	0,1888	0,236	0,065	0,982	87,11	1,1388
7	0,1848	0,1851	0,279	0,074	0,980	87,11	1,1355
8	0,1810	0,1811	0,286	0,082	0,980	87,11	1,1323
9	0,1777	0,1776	0,263	0,092	0,980	87,12	1,1284

Tabla 4.5.- (Continuación). Cloruro de cobre I

$m_{CT} = 0.2007 \quad M_{CT} = 0.200 \quad P_R = 739$

T = 20 °C

t	V_i	V_f	M_{ST}	M_H	c_a	P_{O_2}	$[O_2]_i \cdot 10^3$
1	0,2000	0,2015	0,241	0,000	0,979	86,51	1,1316
2	0,1978	0,1976	0,209	0,000	0,980	86,51	1,1316
3	0,1921	0,1923	0,233	0,000	0,979	86,51	1,1316
6	0,1887	0,1887	0,231	0,000	0,979	86,51	1,1316
7	0,1852	0,1855	0,239	0,025	0,978	86,67	1,1241
8	0,1809	0,1809	0,233	0,031	0,977	86,54	1,1205
9	0,1754	0,1755	0,241	0,036	0,977	86,54	1,1185

4.2. ETAPA CONTROLANTE EN LA ABSORCIÓN SIMULTÁNEA DE SO_2 Y O_2

En la absorción simultánea de SO_2 y O_2 en disoluciones de catalizadores de la reacción de oxidación hay que considerar el transporte de ambos compuestos desde el seno de la fase gaseosa a la líquida y posterior reacción, en presencia del catalizador, de ecuación estequiométrica

$$2\ SO_2 + O_2 + 2\ H_2O \xrightarrow{Cat.} 2\ H_2SO_4 \qquad [4.2]$$

En primer lugar, para analizar el proceso global a partir de las tablas 4.1 a 4.5 se han efectuado representaciones de la variación con el tiempo tanto del número de moles de H_2SO_4 generados, n_H, como de la molalidad de SO_2 total, fundamentalmente libre, existente en la fase líquida, m_{ST}. A título de ejemplo, en las figuras 4.1 a 4.8 se muestran dichas representaciones para cada uno de los casos estudiados: absorción en disoluciones de sulfato de manganeso (II) a temperaturas de 10, 20, 30 y 40°C, de sulfato de hierro (II) y cobre (II) y absorción en disoluciones de cloruro de Fe (III) y Cu (I) a la temperatura de 20 °C.

Se observa en estas figuras que el número de moles de H_2SO_4 generados aumenta linealmente con el tiempo, de forma que la velocidad de generación:

$$r = \frac{dn_H}{dt} \qquad [4.3]$$

permanece constante a lo largo de todos los experimentos. También se deduce que la molalidad de SO_2 total se mantiene prácticamente constante a partir de la primera toma de muestra, realizada a una hora del inicio del experimento y con valores medios aproximadamente coincidentes a la absorción en agua por lo que puede aceptarse que la fase líquida se encuentra saturada en SO_2, por lo que su transporte no influye cinéticamente en el proceso global y en consecuencia puede asumirse un perfil plano de su concentración en la fase líquida. No obstante, se detecta, en general, una tendencia a una ligera disminución que parcialmente se podría atribuir a que la pequeña contribución del HSO_3^- que pueda existir en el SO_2 total iría disminuyendo, debido al aumento con el tiempo de la concentración de H_2SO_4.

Para comprobar si a partir de la primera toma de muestra es posible admitir que la fase líquida se encuentra saturada en SO_2 se procedió a calcular la solubilidad del SO_2 libre en agua a la presión de SO_2 existente en la fase gaseosa. Para ello es necesario calcular en primer lugar la suma de presiones parciales del SO_2 y del O_2 que, según se estableció en el apartado 3.7.1, viene dada por la ecuación

$$P_{SO_2} + P_{O_2} = P_R - P_V \qquad [4.4]$$

de forma que a partir de la presión en el reactor, recogida en la tablas 4.1. a 4.5 y de la estimación de la presión de vapor de la disolución, apartado 3.7.1, se puede calcular la suma de las presiones parciales de SO_2 y de O_2 y por lo tanto con la fracción volumétrica de SO_2, x'_e, definida por la ecuación [4.1], determinar las presiones parciales de cada componente mediante:

$$P'_{SO_2,e} = x'_e (P_R - P_V) \qquad [4.5]$$

$$P'_{O_2,e} = (1 - x'_e) (P_R - P_V) \qquad [4.6]$$

Establecida la presión parcial del SO_2 en la fase gaseosa la correspondiente solubilidad del SO_2 libre en agua se puede calcular mediante la ecuación [2.39]:

$$H' = \frac{m_s}{P_A} = \exp\left[\frac{3100}{T} - 0.204\ P_A - 10.06 \right] \qquad [4.7]$$

que proporciona la molalidad de SO_2 libre en la fase acuosa, m_S, en equilibrio con un gas en el que la presión parcial del SO_2 sea P_{SO_2}.

Para comparar los valores de m_S con los de m_{ST} se ha calculado la media de estos últimos para cada experimento, valores medios que se representan frente a los de m_S en la figura 4.9 para disoluciones de $MnSO_4$ a las temperaturas de 10, 20, 30 y 40 °C y en la figura 4.10 para disoluciones de todos los catalizadores empleados a la temperatura de 20 °C. Se observa que en prácticamente todos los casos los valores de m_{ST} son algo superiores a los de m_S aunque esta tendencia se va anulando a medida que aumenta la temperatura.

El hecho de que m_{ST} sea superior a m_S podría justificarse parcialmente por la pequeña contribución del HSO_3^- en el SO_2 total, aunque realmente hay que tener

presente que se están comparando solubilidades de SO_2 en agua, m_S, con valores de m_{ST} que corresponden a la absorción simultánea de SO_2 y O_2 en disoluciones de catalizadores, por lo que se están ignorando los efectos sobre la solubilidad del SO_2 que puedan tener el O_2, los sulfatos de los catalizadores empleados e incluso el ácido sulfúrico que se va generando a lo largo del experimento.

Por todo ello, se puede considerar aceptable la coincidencia entre los valores de m_{ST} y $m_{S,}$ y admitir, por lo tanto, que a partir de la primera toma de muestra toda la fase líquida, incluida la interfase, se encuentra saturada en SO_2 y, por consiguiente, el transporte del SO_2 no influye cinéticamente en el proceso global como se indicó anteriormente.

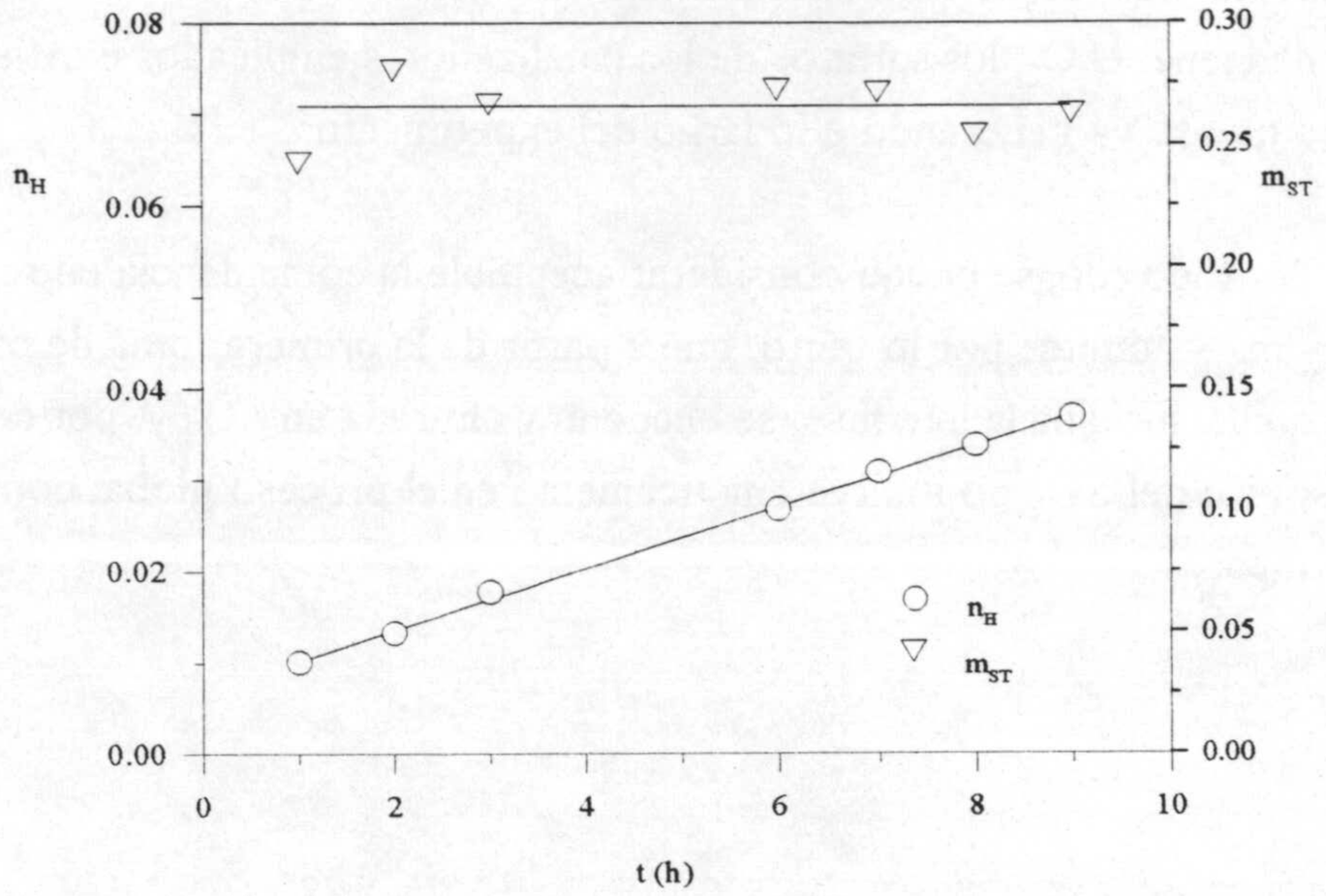


Fig. 4.1.- Sulfato de manganeso II, M_{CT} = 0,05 M; T = 10 °C

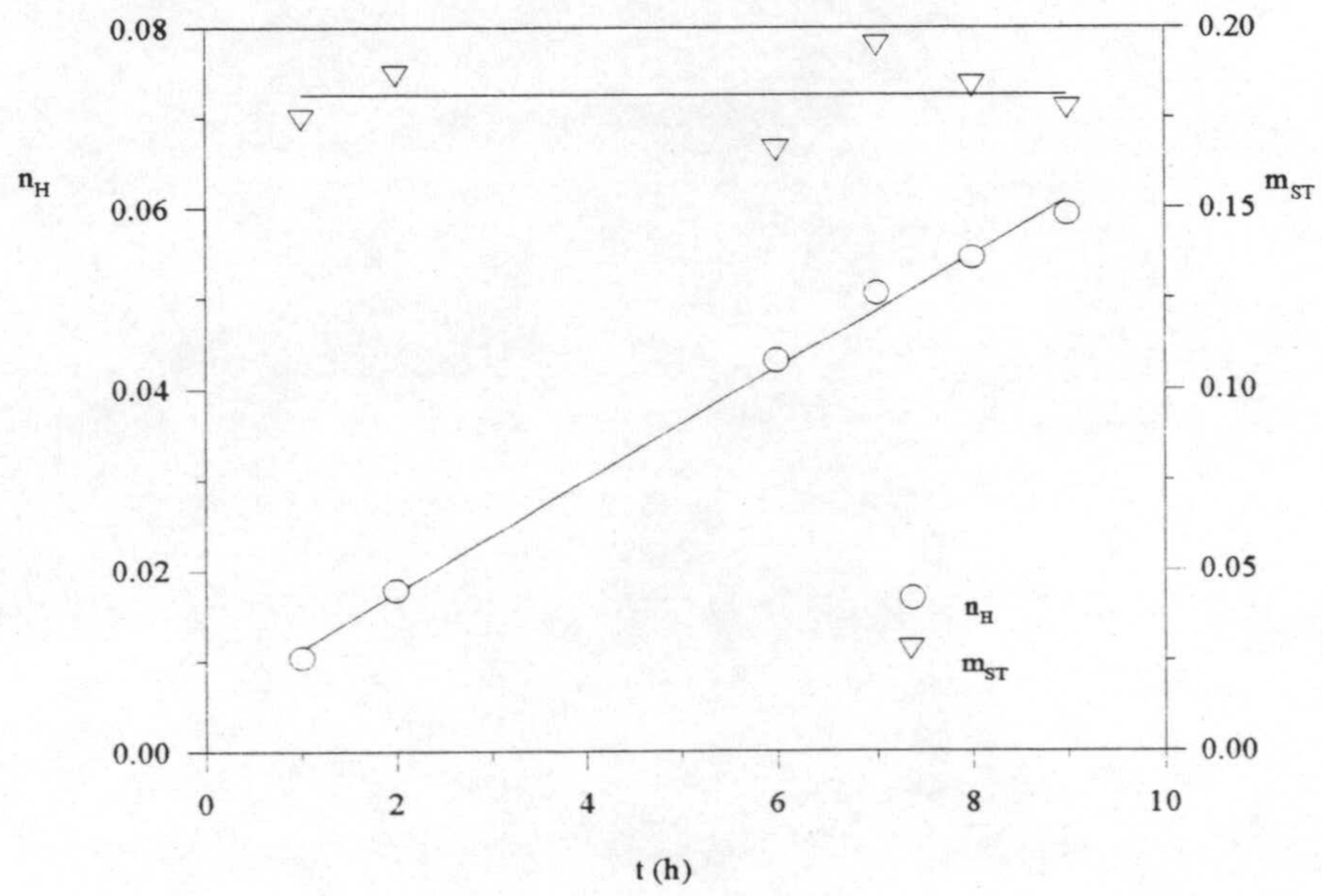


Fig. 4.2.- Sulfato de manganeso II, M_{CT} = 0,1 M; T = 20 °C

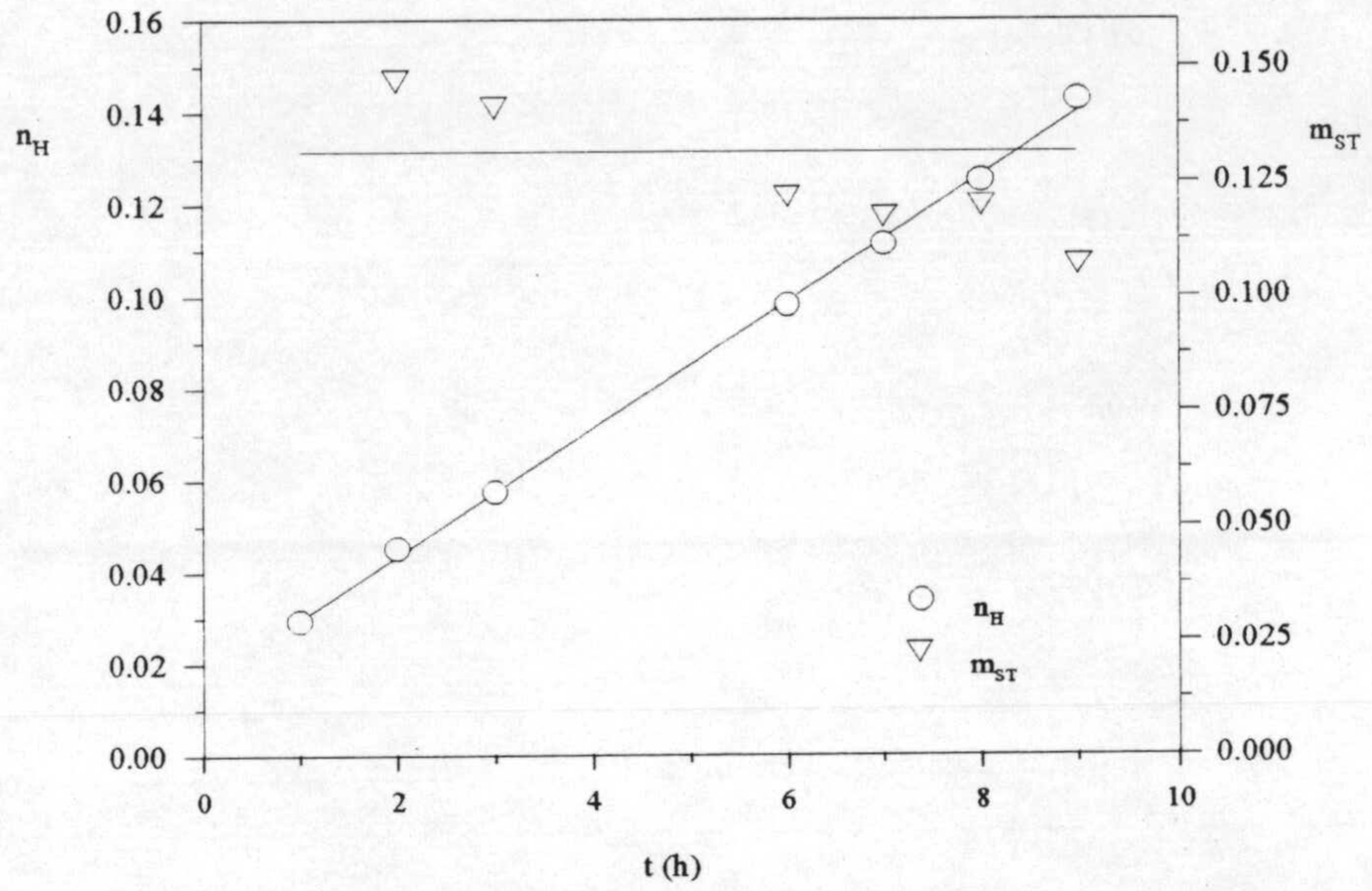


Fig. 4.3.- Sulfato de manganeso II, M_{CT} = 0,2 M; T = 30 °C

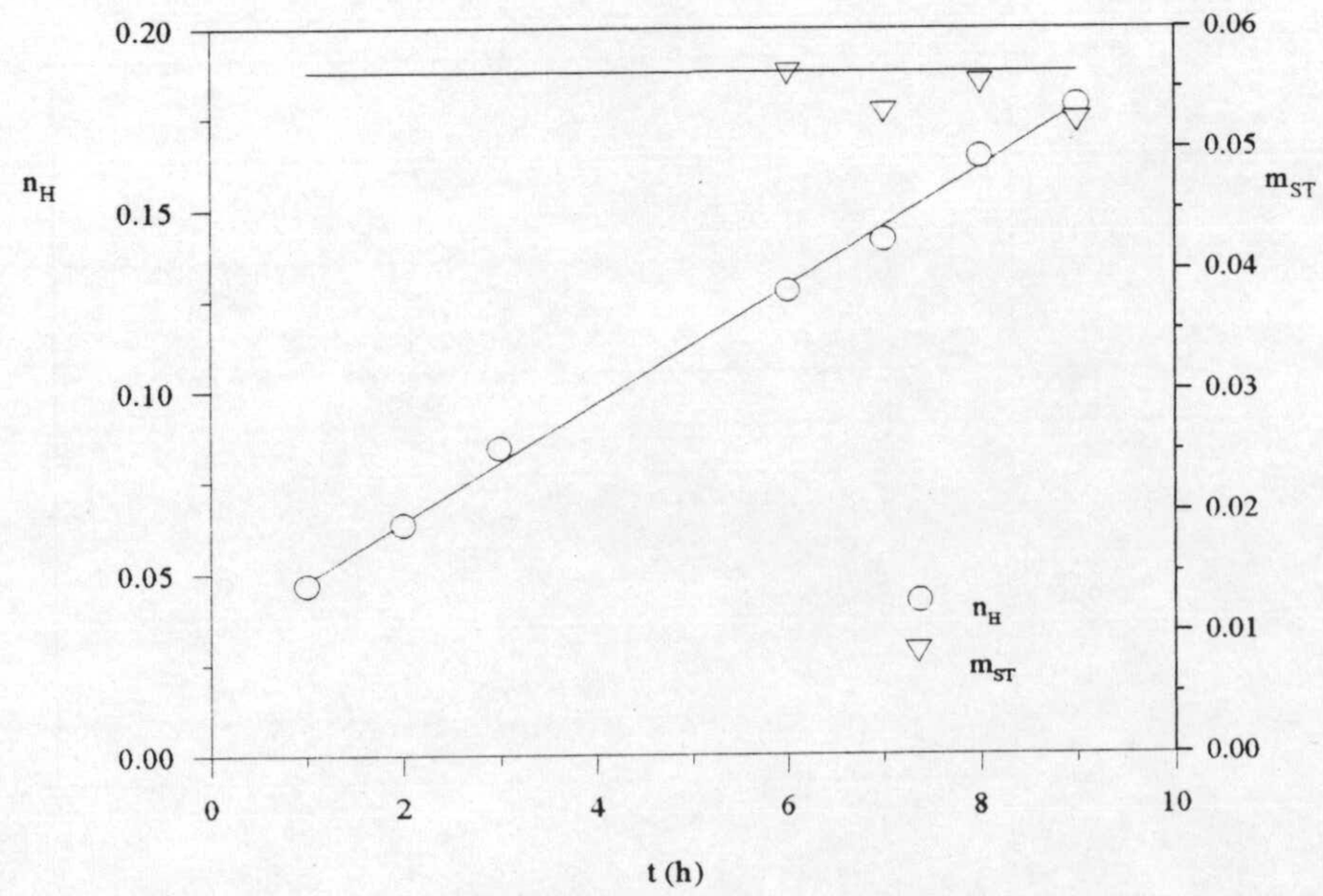


Fig. 4.4.- Sulfato de manganeso II, M_{CT} = 0,4 M; T = 40 24 °C

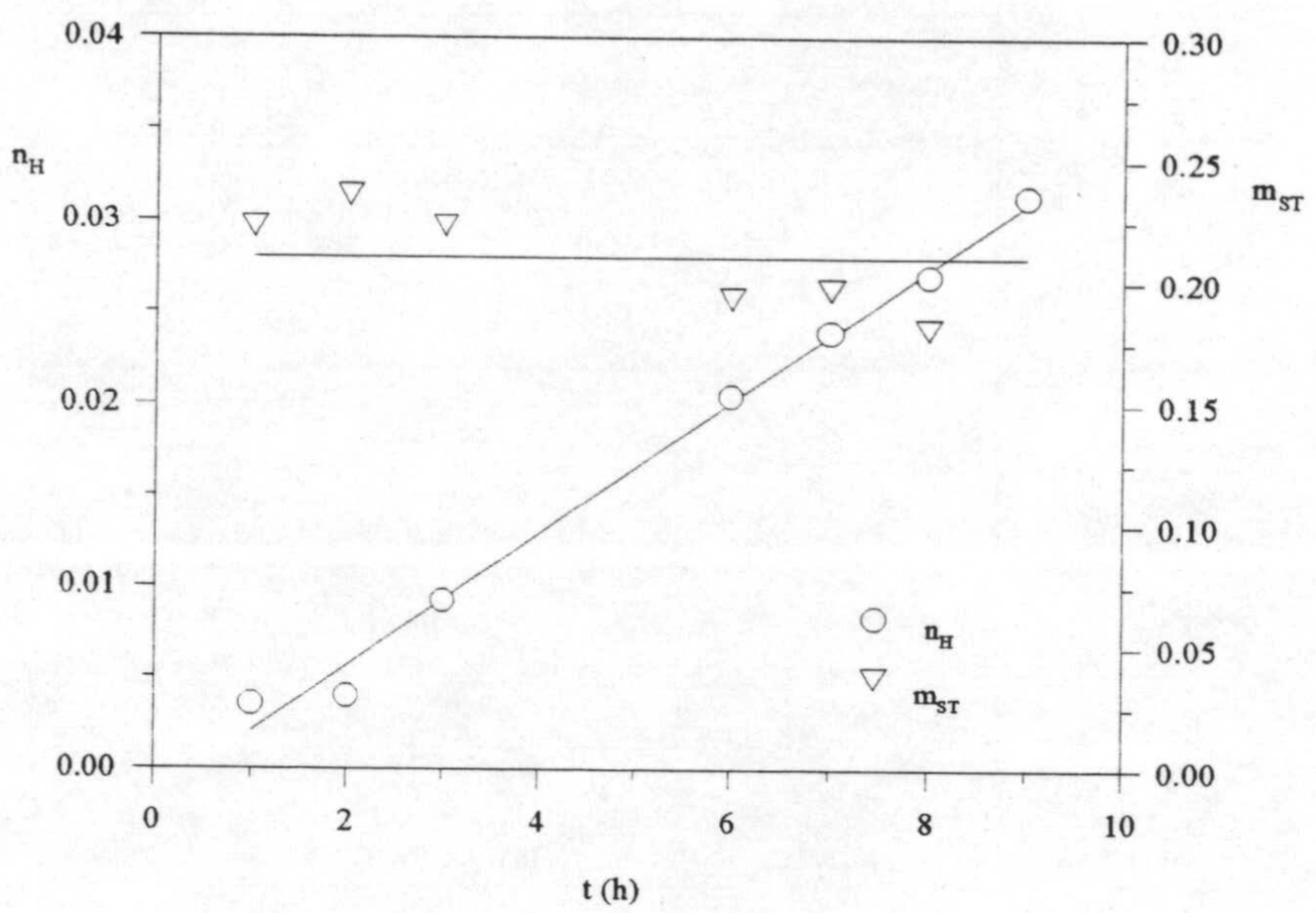


Fig. 4.5- Sulfato de hierro II, $M_{CT} = 0,05$ M

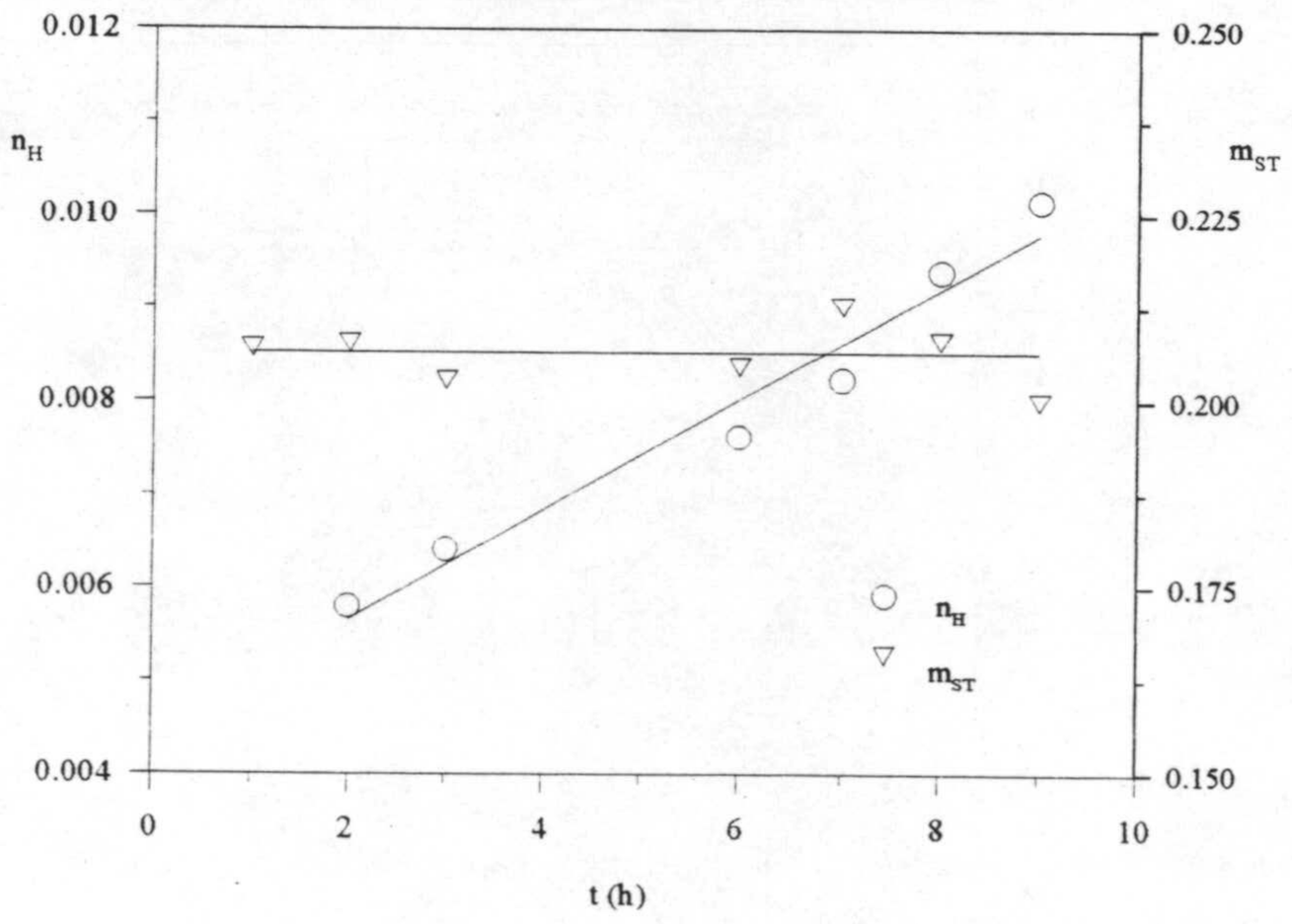


Fig. 4.6.- Sulfato de cobre II, $M_{CT} = 0,1$ M

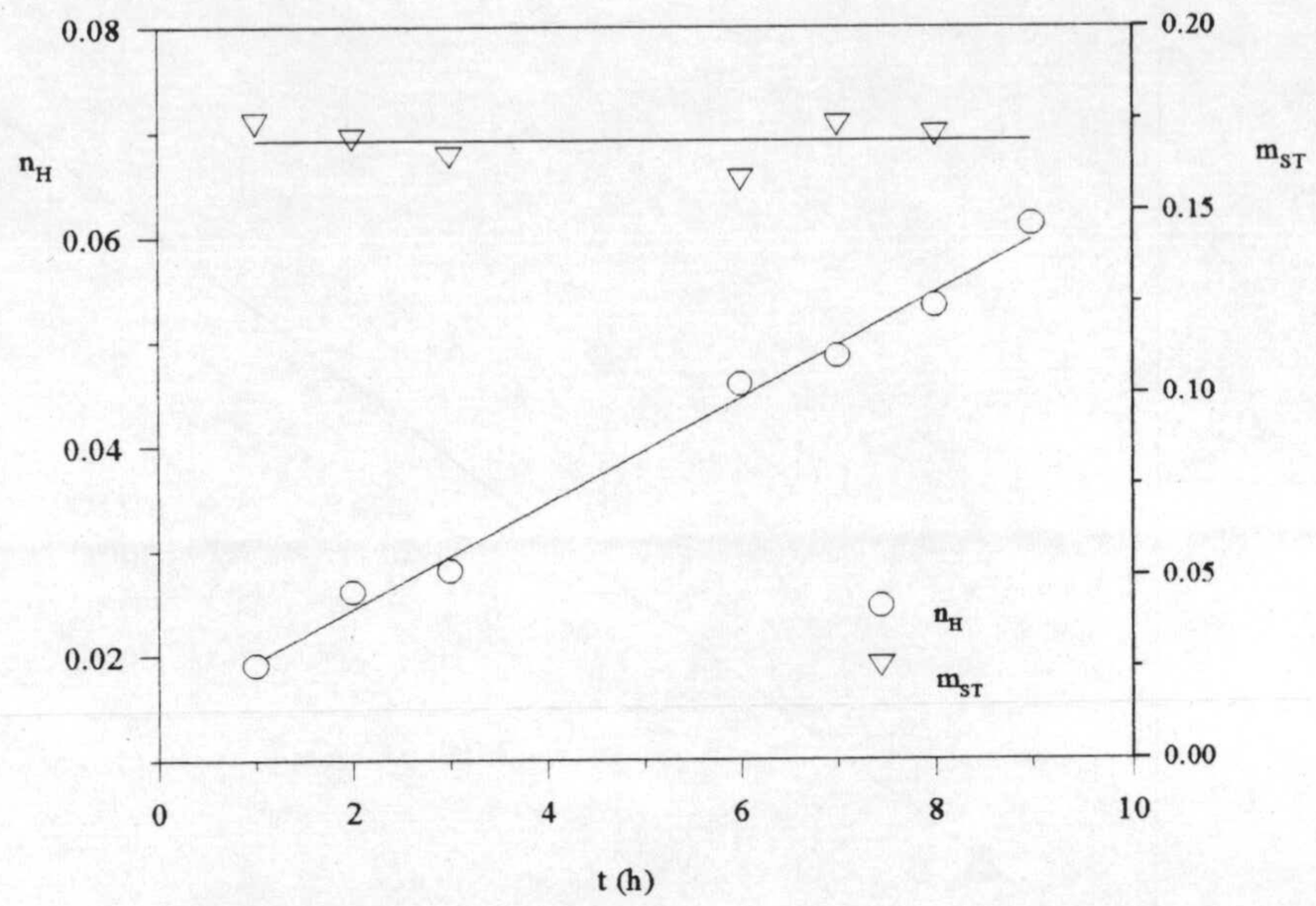


Fig. 4.7.- Cloruro de hierro III, M_{CT} = 0,1 M

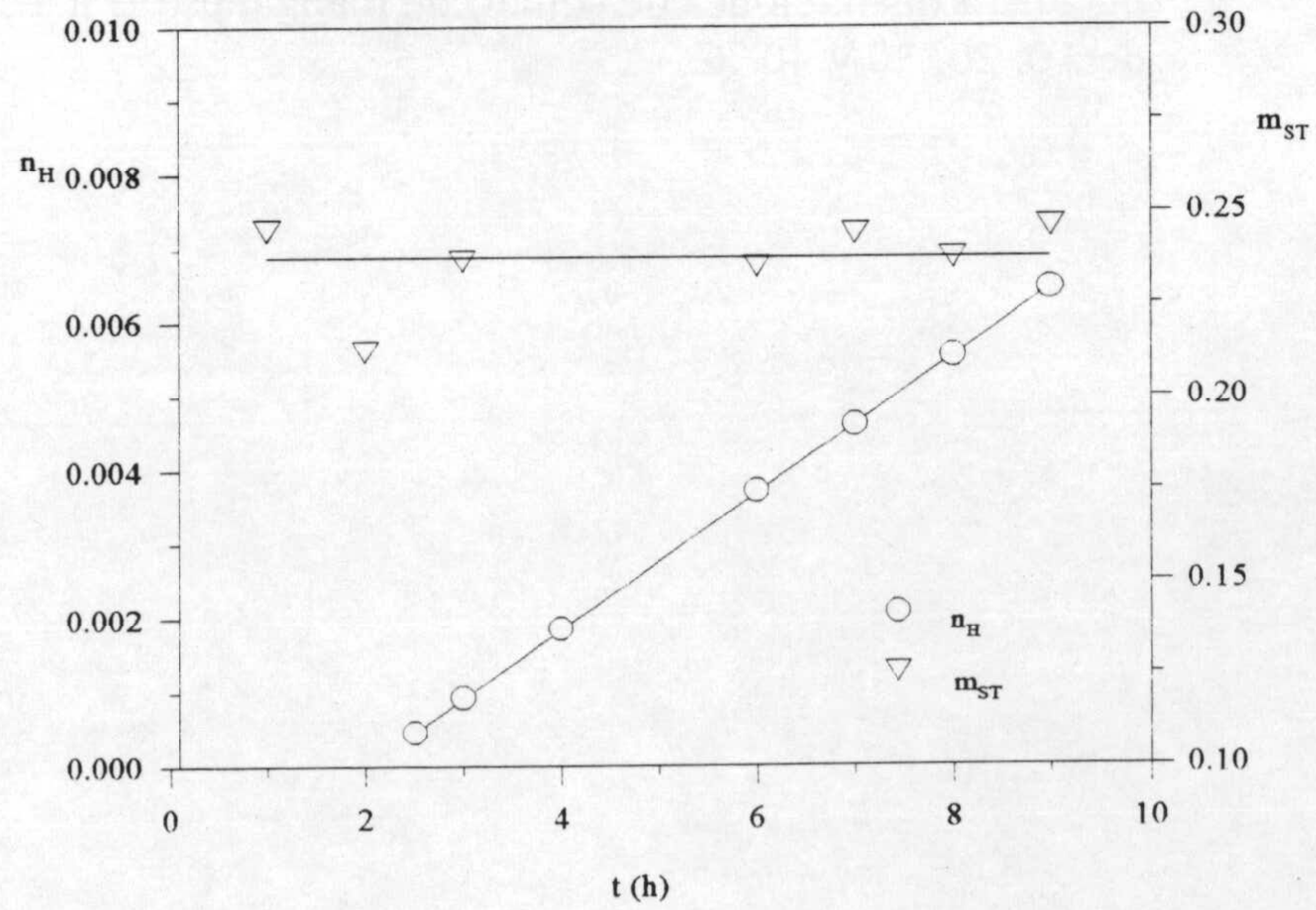


Fig. 4.8.- Cloruro de cobre I, M_{CT} = 0,2 M

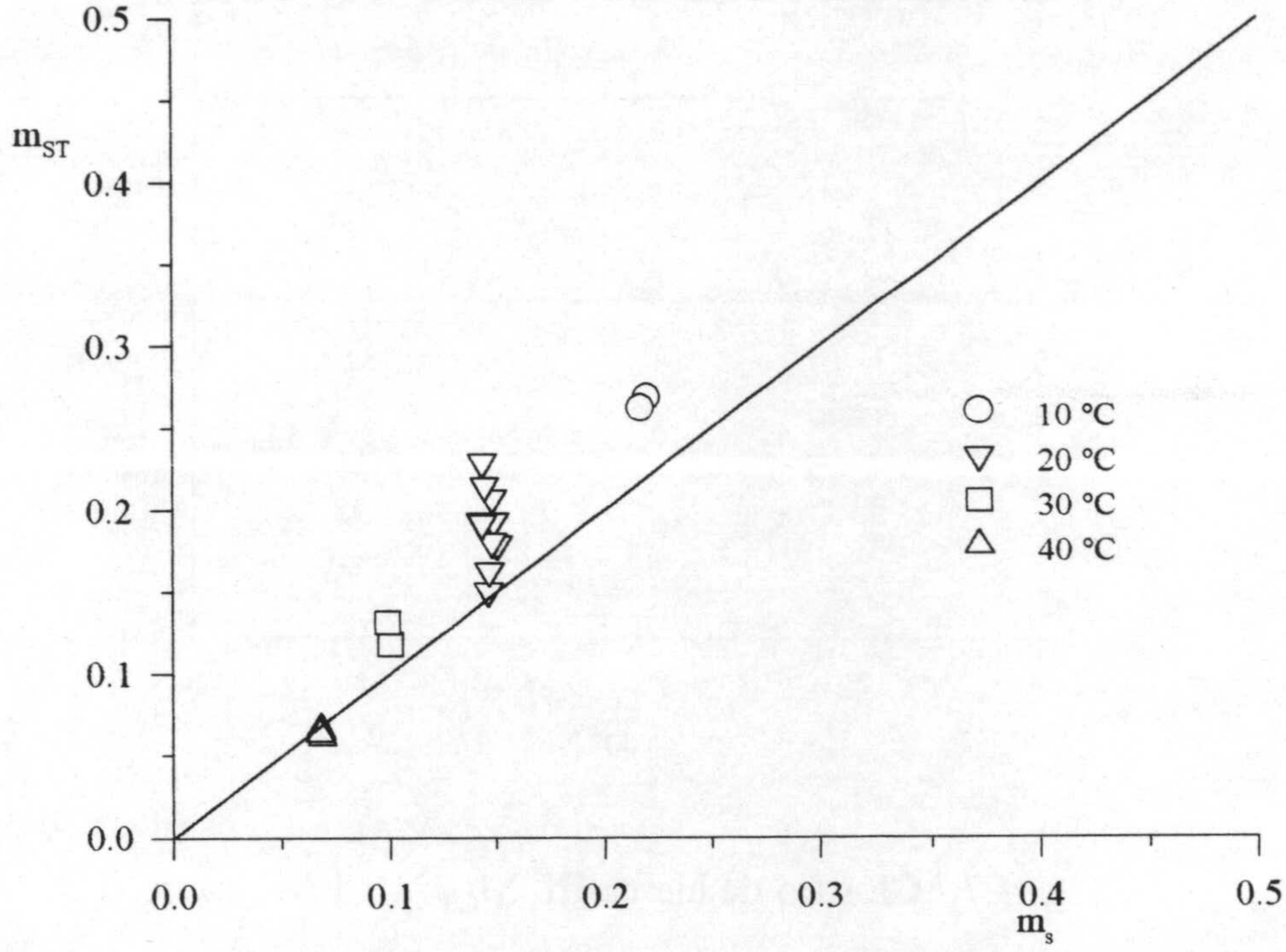


Fig. 4.9.- Molalidad de SO_2 total ,mST, frente a la molalidad de SO_2 libre, $m_{S,}$ para disoluciones de sulfato de manganeso II a las temperaturas de 10, 20, 30 y 40 °C

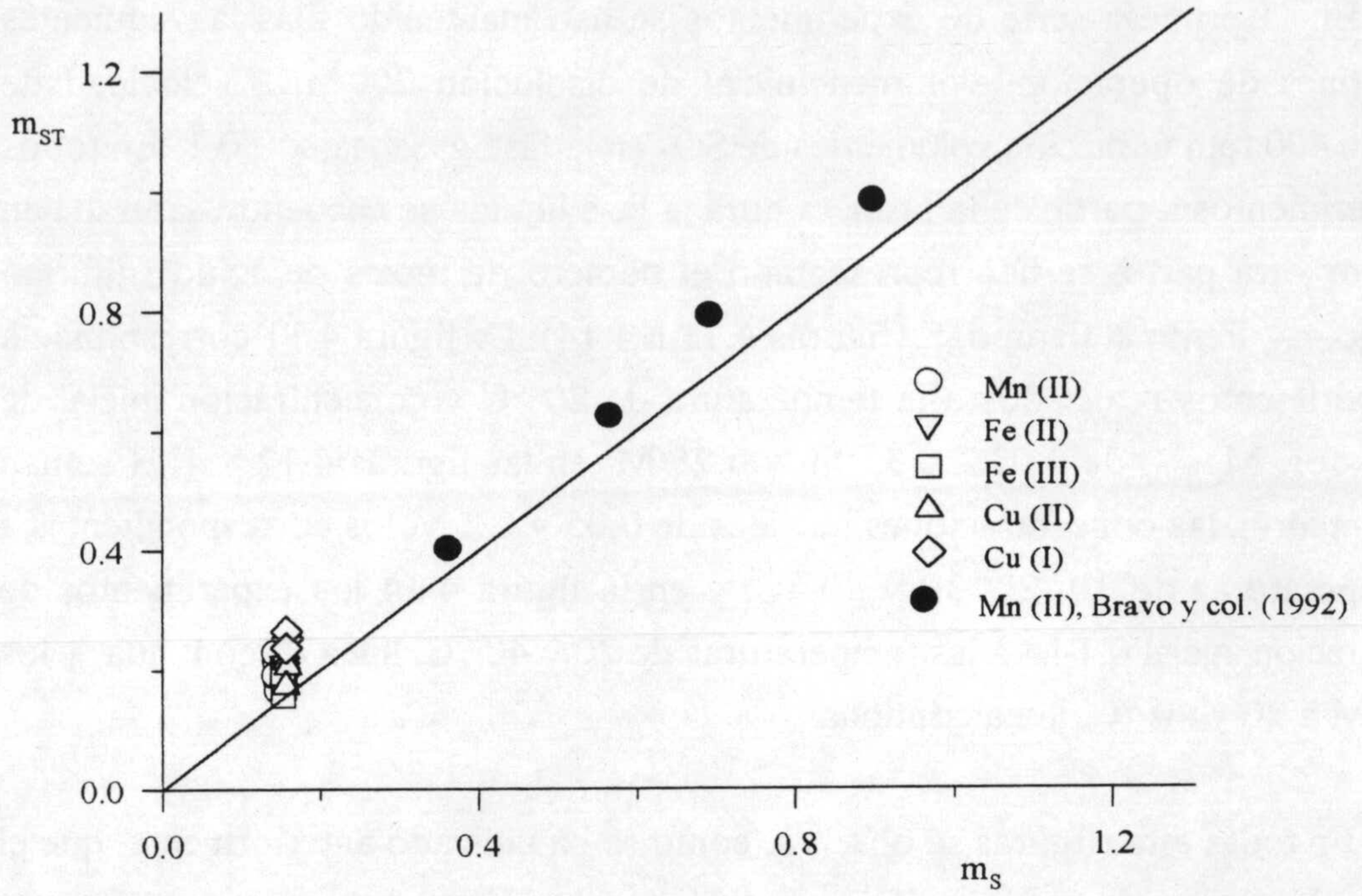


Fig. 4.10.- Molalidad de SO_2 total, m_{ST}, frente a la molalidad de SO_2 libre, m_S, para los experimentos realizados a la temperatura de 20 °C y comparación con los obtenidos por Bravo y col., (1992)

4.3.- ABSORCIÓN EN DISOLUCIONES DE SULFATO DE MANGANESO

En la primera serie de experimentos se han mantenido fijas las siguientes condiciones de operación: volumen inicial de disolución 200 mL, velocidad de agitación 400 rpm y fracción volumétrica de SO_2 en la fase gaseosa, x'_e, 0,1. En todos los experimentos a partir de la primera hora la fase líquida se encuentra saturada en SO_2; por otra parte, se han representado el número de moles de ácido sulfúrico generado, n_H, frente al tiempo, t, (figuras 4.11 a 4.14). La figura 4.11 corresponde a los experimentos realizados a la temperatura de 20 °C y concentración inicial de catalizador, $M_{CT,0}$, de 0,025, 0,3, 0,5 y 0,75 M; en las figuras 4.12 y 4.13 se han representado a las concentraciones iniciales de 0,05 y 0,2 M los correspondientes a las temperaturas de 10, 20, 30 y 40 °C, y en la figura 4.14 los experimentos de concentración inicial 0,1 M a las temperaturas de 20 y 40 °C, línea discontinua, y los de 0,4 M a 20 y 40 °C, línea continua.

En todas estas figuras se observa, como se ha indicado anteriormente, que el número de moles de ácido sulfúrico varía linealmente con el tiempo pudiendo obtenerse una velocidad de generación dada por la ecuación [4.3]. Según la estequiometría de la reacción [4.2] y aceptando la no acumulación del O_2 en la fase líquida, la densidad de flujo de oxígeno a través de la interfase, N_B, vendrá dada por

$$N_B = \frac{r}{2 \cdot A_i} \qquad [4.8]$$

4.3.1.- Influencia de la concentración de catalizador

Para analizar la influencia de la concentración de catalizador se han utilizado los experimentos realizados a la temperatura de 20 °C. Ajustando por mínimos cuadrados los valores de n_H frente a t para los experimentos realizados a esta temperatura se han obtenido los de la velocidad de generación de ácido sulfúrico, Ecuación [4.3], y mediante la ecuación [4.8] los de N_B incluidos en la tabla 4.6.

Conocida la densidad de flujo de O_2 a través de la interfase es posible determinar el coeficiente de absorción con reacción química, definido como el producto del coeficiente de absorción física, k°_l, por el factor de aceleración química,

E, basado en la fuerza impulsora máxima posible para un proceso de absorción física, $b_0 = 0$ (Charpentier, 1981).

$$E \cdot k^\circ_l = \frac{N_B}{b_i} \qquad [4.9]$$

La concentración molar de oxígeno en la interfase, b_i, se ha estimado según se indica en un artículo previo (Bravo y col., 1993), y su valor medio para cada experimento se incluye en la tabla 4.6.

Para determinar el factor de aceleración química es necesario conocer k°_l empleándose para ello la ecuación obtenida previamente (Bravo y col., 1992) ya recogida en el apartado 2.2.2

$$k^\circ_l = 1{,}02 \cdot 10^{-7} \cdot \frac{T}{\mu_a} \qquad [4.10]$$

Los valores de k_l° para las distintas temperaturas utilizadas en este trabajo vienen recogidos en la tabla 4.6.

Admitiéndo órdenes de reacción 0 y 1 para el SO_2 y O_2 respectivamente (Bravo y col.,1993) y aplicando la teoría de la película se obtiene la siguiente expresión, ecuación [2.106] ya reseñada anteriormente, para el factor de aceleración química (Camacho y Páez, 1985)

$$E = \frac{Ha \cdot tgh\,(Ha) + Ha^2 \cdot (\alpha - 1)}{1 + Ha \cdot (\alpha - 1) \cdot tgh\,(Ha)} \qquad [4.11]$$

en función del módulo adimensional de Hatta

$$Ha = \frac{\sqrt{D_B \cdot k}}{k^\circ_l} \qquad [4.12]$$

y del espesor adimensional de fase líquida

$$\alpha = \frac{L}{\delta} = \frac{V/A_i}{D_B/k^\circ_l} \qquad [4.13]$$

donde k es la constante cinética aparente de la reacción de oxidación, D_B el coeficiente de difusión del oxígeno en la fase líquida, estimado según se señaló en el apartado 3.5, A_i el área interfacial con un valor de $55 \cdot 10^{-4}$ m^2 en esta experimentación y V el volumen medio de fase líquida en el transcurso de cada experimento, incluido en la tabla 4.6 junto con los valores de α obtenidos mediante la ecuación [4.13]. En la figura 4.15 se ha representado en coordenadas doble logarítmicas el factor de aceleración química E frente a Ha para $\alpha = 501$, valor medio obtenido para todos los experimentos realizados a todas las temperaturas. En esta figura se han localizado los valores de Ha obtenidos pudiéndose observar como, excepto en quellos experimentos de concentración inicial inferior a 0,025 M, el régimen en el cual transcurre el proceso es el de reacción rápida (E = Ha).

Conocido el valor de Ha, puede calcularse la constante cinética aparente para cada experimento mediante la ecuación [4.12], pudiéndose ajustar estos valores junto con la molaridad media de catalizador (Tabla 4.6) por una expresión similar a la obtenida por Bravo y col., (1993) para experimentos de absorción en disoluciones de $MnSO_4$ de concentraciones hasta 0,05 M, ecuación [2.129], aunque al ampliar el rango de concentraciones existe un cambio del orden de reacción desde 1,25 a 0,75. Por ello, se han ensayado ecuaciones que justificaran el cambio del orden de reacción encontrándose un ajuste aceptable de los valores de k mediante:

$$k = 0,032 + \frac{80,33\ (M_{CT,m})^{1,25}}{0,219 + M_{CT,m}} \qquad [4.14]$$

correspondiente a la curva con trazo discontinuo de la figura 4.16, en la que se observa una aceptable coincidencia con los datos experimentales. Esta ecuación indica un orden de reacción aparente variable entre 0,25 y 1,25 como valores extremos, lo que es compatible con lo indicado por Bravo y col., (1993) y concordante con lo señalado en la bibliografía. Pasiuk-Bronikowska y Ziajka (1985) indican orden prácticamente cero para concentraciones superiores a 0,057 mol/L y reacción de segundo orden a concentraciones inferiores a 0,00637 mol/L, mientras que Ulrich y col., (1986) indican orden unidad para concentraciones comprendidas entre 0,001 y 0,01 mol/L y un orden de 0,5 para concentraciones superiores a las máximas ensayadas de 0,1 mol/L.

4.3.2.- Influencia de la temperatura

De igual forma que a 20 °C, todos los datos de n_H frente a t a las restantes temperaturas se han ajustado por mínimos cuadrados obteniéndose para cada experimento la velocidad de generación de ácido sulfúrico y la densidad de flujo de oxígeno a través de la interfase, incluida en tabla 4.6 junto con los valores correspondientes a la absorción de SO_2 y O_2 en agua, también se ha incluido la concentración de oxígeno en la interfase necesaria para obtener mediante la ecuación [4.9] el producto $E \cdot k_l°$. Utilizando el coeficiente de absorción física obtenido con la ecuación [4.10] se han calculado los valores del factor de aceleración química indicados en la tabla 4.6. En la figura 4.15 se puede observar que para todas las concentraciones superiores a 0,025 M la absorción tiene lugar en el régimen de reacción rápida. A partir de los valores de E se han calculado los de Ha con la ecuación [4.11], previo cálculo de α con la [4.13], y los de k con la [4.12]. En la figura 4.16 se ha representado la constante cinética aparente frente a la concentración media de catalizador para todos los experimentos realizados. Utilizando todos los valores de k se ha obtenido la siguiente correlación

$$k = 108 \cdot \exp\left(\frac{-2380}{T}\right) + \frac{1{,}72 \cdot 10^{10} \cdot \exp\left(\frac{-5650}{T}\right) \cdot (M_{CT,m})^{1,25}}{3{,}39 \cdot 10^{-10} \cdot \exp\left(\frac{5660}{T}\right) + M_{CT,m}} \qquad [4.15]$$

con la que se han representado las líneas continuas de la figura 4.16. En todos los casos se observa una reproducción aceptable de los valores de k obtenidos en todos los experimentos realizados.

La ecuación [4.15] muestra que la energía de activación es una función de la concentración de catalizador siendo su valor 94 kJ/mol para concentraciones muy bajas y disminuyendo con el aumento de la concentración. Este valor es comparable con el obtenido por otros autores: 75,8 (Ulrich y col., 1986) y 102,6 kJ/mol (Huss y col., 1982), mientras que Pasiuk-Bronikowska y Sokolowski (1983) indican un valor de 4,2 cuando el orden de reacción aparente respecto al oxígeno es uno, y un valor comprendido entre 82,9 y 100,5 kJ/mol para orden cero y concentraciones superiores de H_2SO_4.

La ecuación [4.15] permite calcular el valor de k para distintas condiciones de T y $M_{CT,m}$. En la tabla 4.7 se incluyen los valores calculados a la temperatura de 26 °C, k_{calc}, junto con los obtenidos por Pasiuk-Bronikowska y Ziajka (1985), los cuales indican un valor medio en el rango de las concentraciones ensayadas de 38 s^{-1}, lo que está en concordancia con nuestros resultados.

Tabla 4.6.- Valores experimentales y calculados para los experimentos con disoluciones de Mn^{2+}

$M_{CT,0}$	$M_{CT,m}$	$V \cdot 10^3$	$b_i \cdot 10^4$	$D_B \cdot 10^5$	$N_B \cdot 10^8$	E	α	k
mol/L	mol/L	L	mol/L	cm^2/s	$mol/(s\ cm^2)$			
		T = 283,15		$k_l° = 2,218 \cdot 10^{-5}$				
0,00	0,000	192	14,05	1,56	0,255	1,00	496	0,02
0,05	0,049	193	12,84	1,51	0,850	3,01	515	2,92
0,20	0,197	193	10,66	1,42	1,378	5,90	548	12,06
		T = 293,15		$k_l° = 2,995 \cdot 10^{-5}$				
0,000	0,000	191	11,16	2,10	0,450	1,00	495	0,03
0,005	0,005	192	11,09	2,09	0,581	1,76	500	1,14
0,010	0,010	193	10,89	2,08	0,644	1,98	505	1,54
0,025	0,025	192	10,57	2,06	1,077	3,43	508	5,10
0,050	0,049	193	10,16	2,03	1,336	4,42	518	8,63
0,100	0,099	195	9,81	1,99	1,570	5,42	534	13,24
0,200	0,196	194	8,56	1,90	1,946	7,68	556	27,99
0,300	0,293	194	7,73	1,82	1,875	8,20	580	33,14
0,400	0,391	194	7,20	1,76	1,861	8,76	600	39,11
0,500	0,489	195	6,76	1,71	1,784	8,91	621	41,64
0,750	0,732	195	5,23	1,55	1,583	10,24	685	60,68
		T = 303,16		$k_l° = 3,891 \cdot 10^{-5}$				
0,000	0,000	191	9,34	2,73	0,363	1,00	495	0,04
0,050	0,049	194	8,46	2,61	2,491	7,66	526	34,04
0,200	0,194	194	7,37	2,42	3,487	12,35	567	95,42
		T = 313,16		$k_l° = 4,910 \cdot 10^{-5}$				
0,000	0,000	189	7,93	3,45	0,282	1,00	489	0,05
0,050	0,049	192	7,26	3,24	3,627	10,29	529	78,79
0,100	0,097	196	6,98	3,16	3,942	11,65	554	103,54
0,200	0,193	195	6,53	3,02	4,361	13,80	576	152,02
0,400	0,385	196	5,72	2,79	4,115	14,84	627	190,29

Tabla 4.7.- Valores de k calculados por la ecuación [4.15] a 26 °C

$M_{CT.m} \cdot 10^{3,}$ mol/L	57	79	96	116
k, s^{-1}				
(Pasiuk-Bronikowska y	35,2	38,6	40,4	41,6
Ziajka, 1985)	32,4			
k_{calc}, s^{-1}	26,7	33,6	38,0	42,6

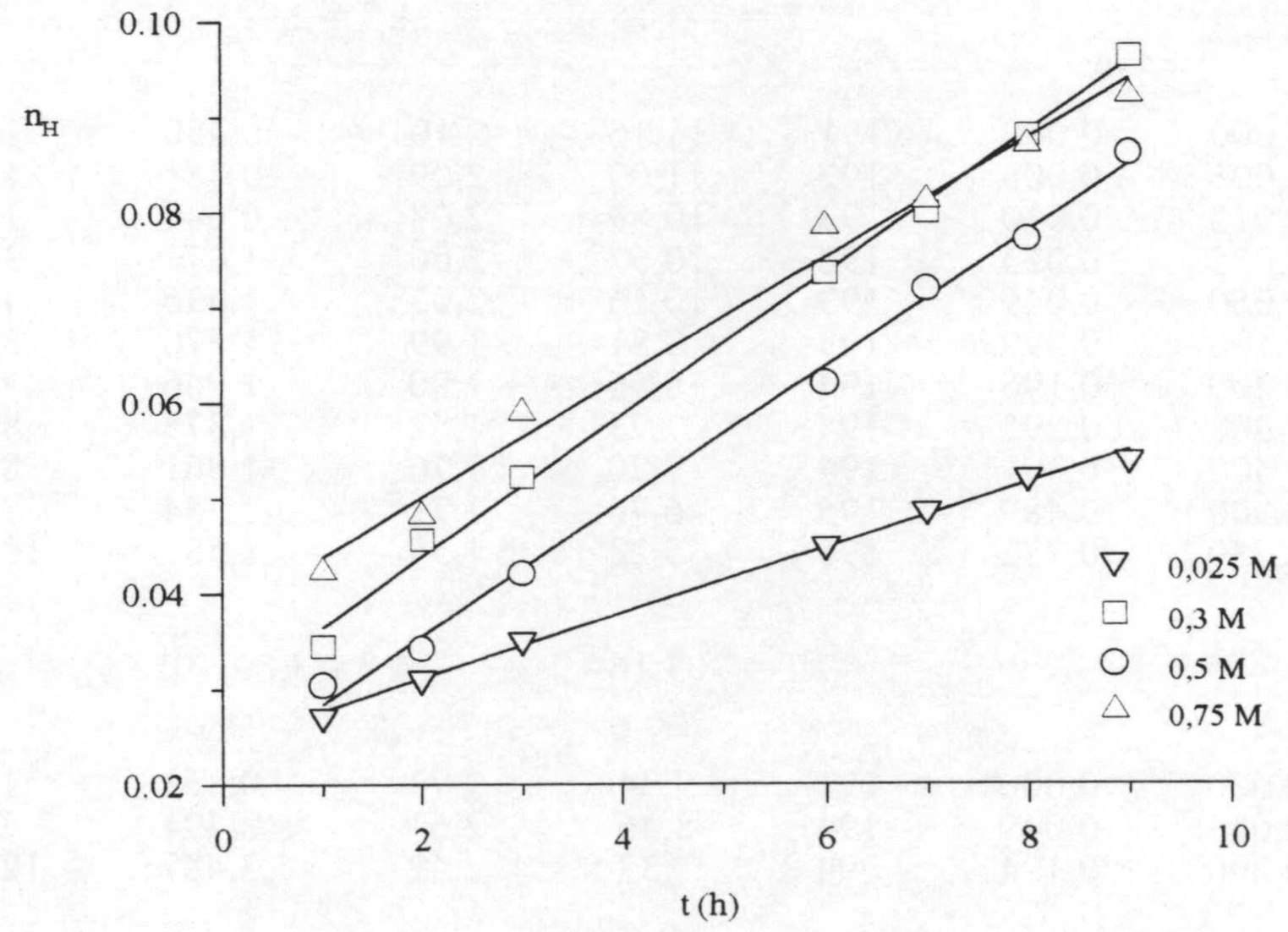


Fig. 4.11.- Moles generados de H_2SO_4 frente al tiempo para disoluciones de sulfato de manganeso II a 20 °C

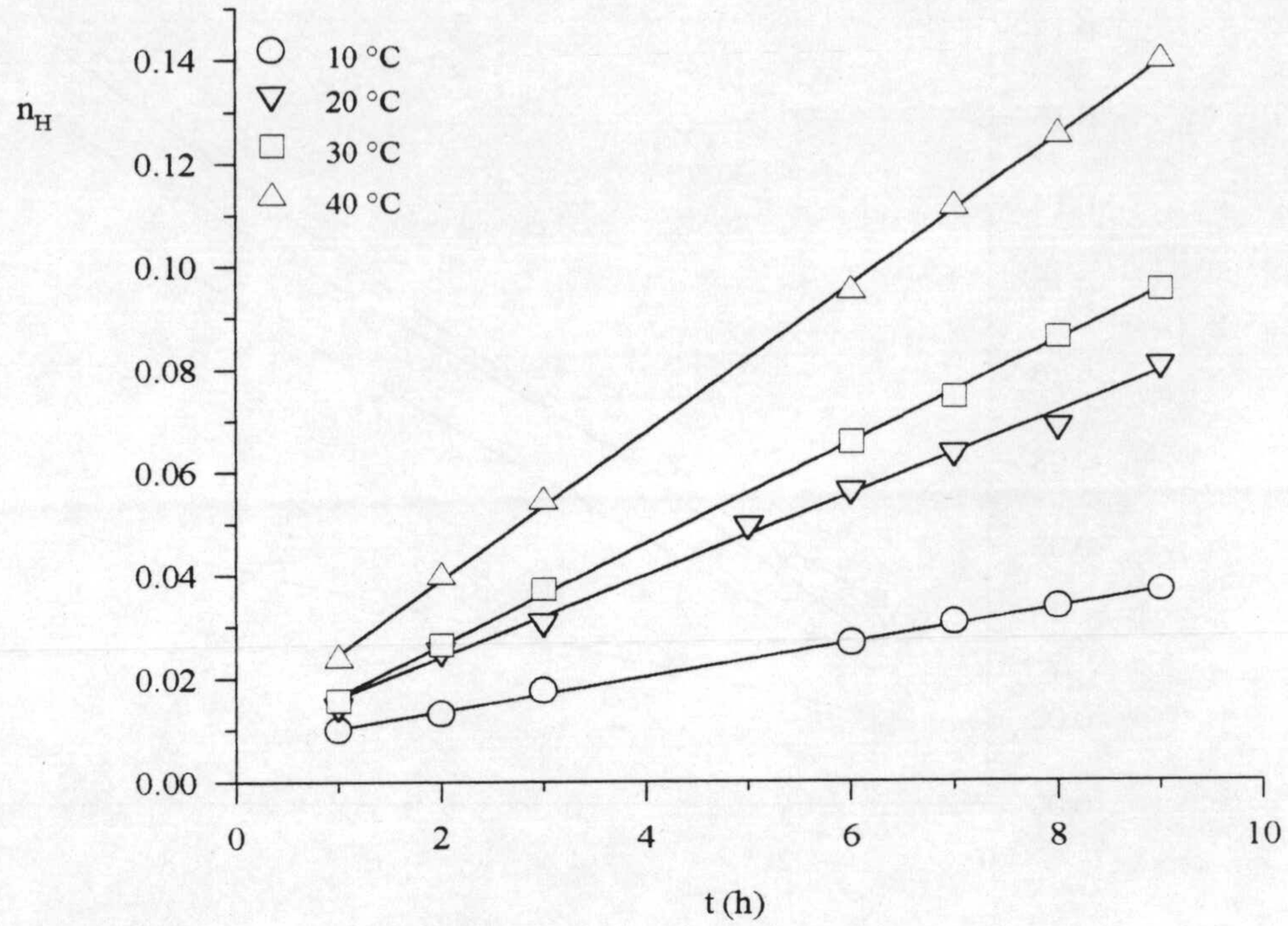


Fig. 4.12.- Moles de H_2SO_4 generados frente al tiempo para los experimentos realizados a distintas temperaturas con disoluciones de sulfato de manganeso II de concentración inicial 0,05 M

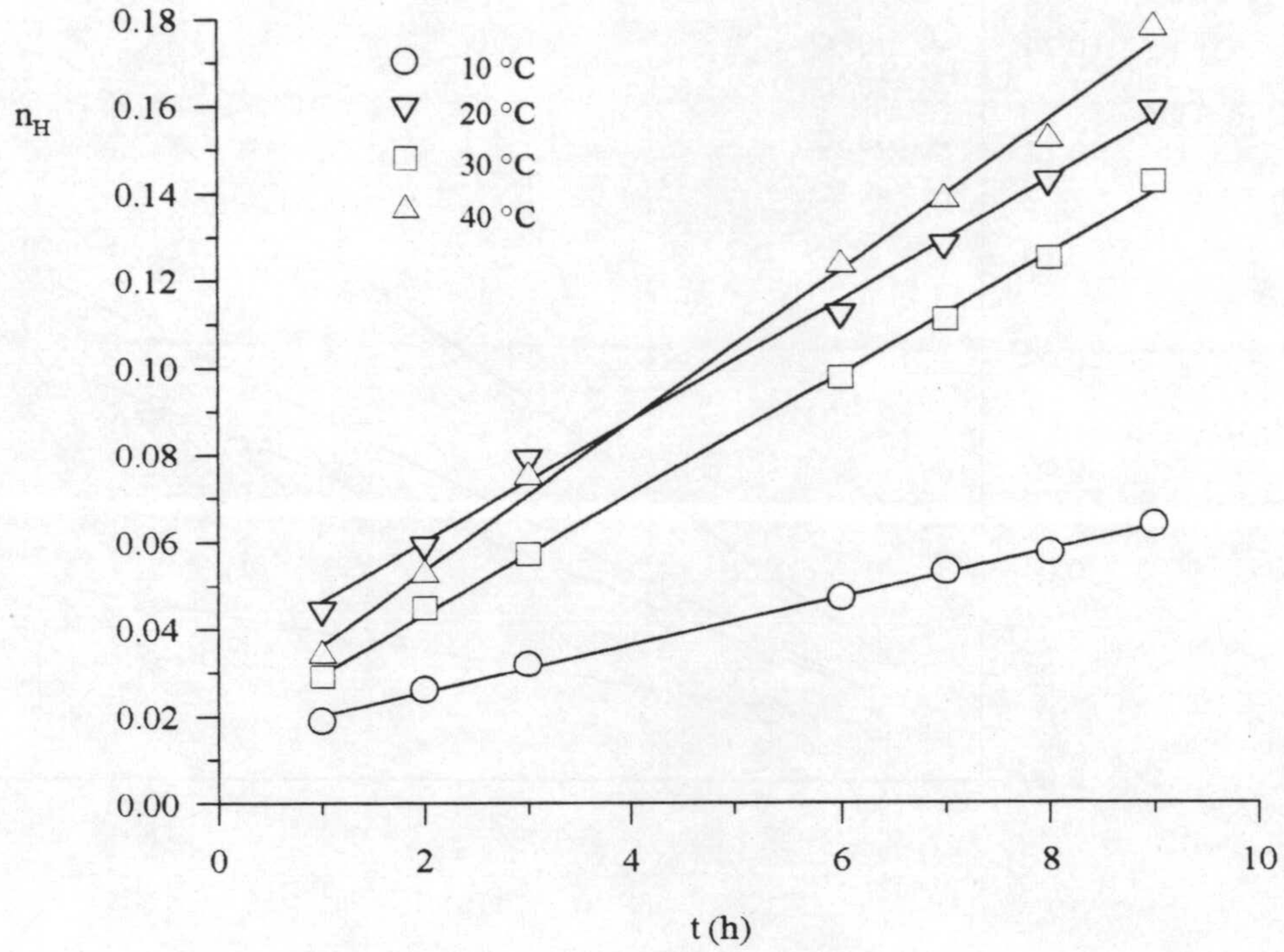


Fig. 4.13.- Moles generados de H_2SO_4 frente al tiempo para los experimentos realizados con disoluciones de sulfato de manganeso II, a distintas temperaturas, con concentración inicial 0,2 M

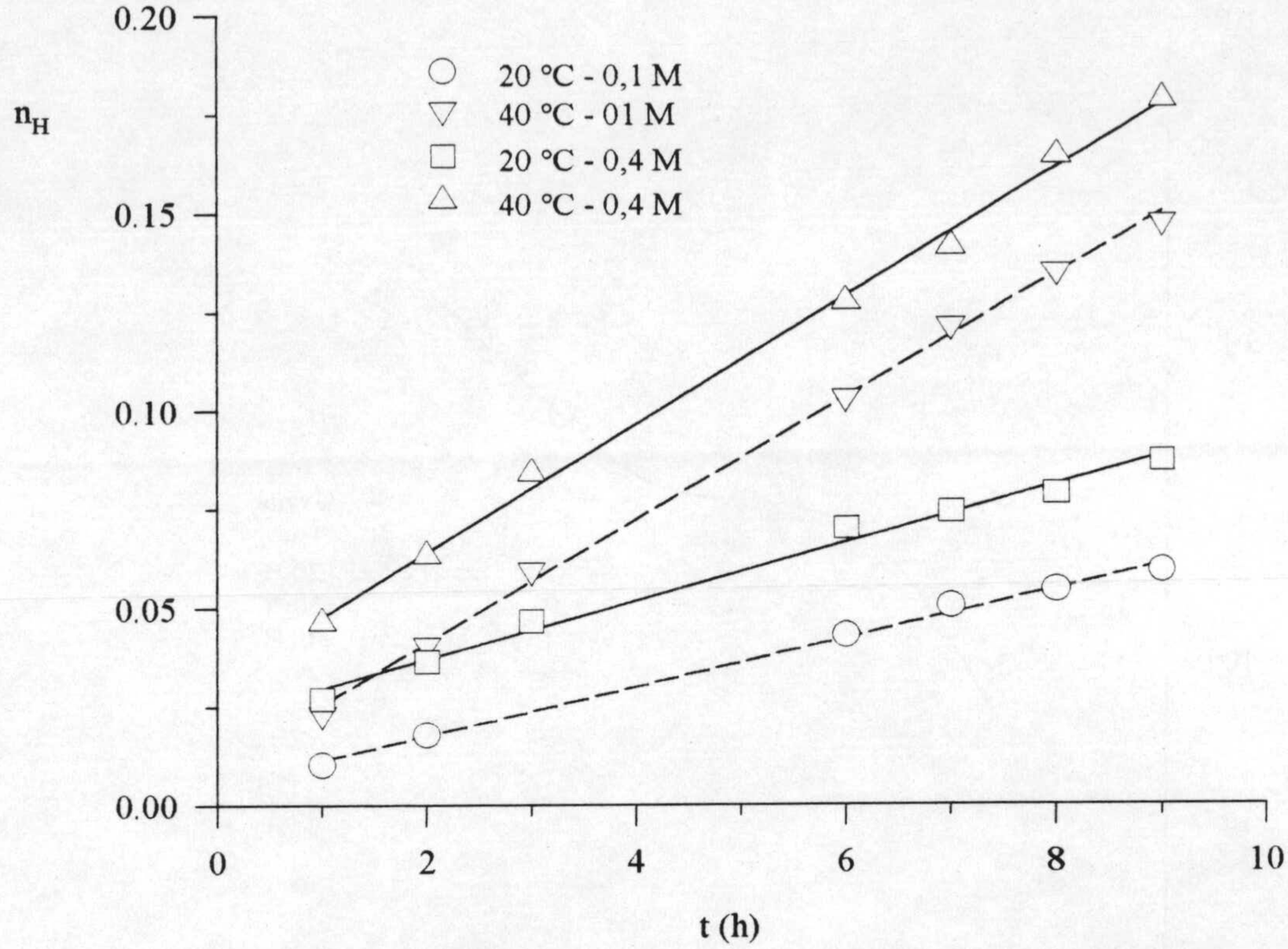


Fig. 4.14.- Moles generados de H_2SO_4 frente al tiempo para disoluciones de sulfato de manganeso II 0,1 M (línea discontinua) y 0,4 M (línea continua) realizados a 20 y 40 °C

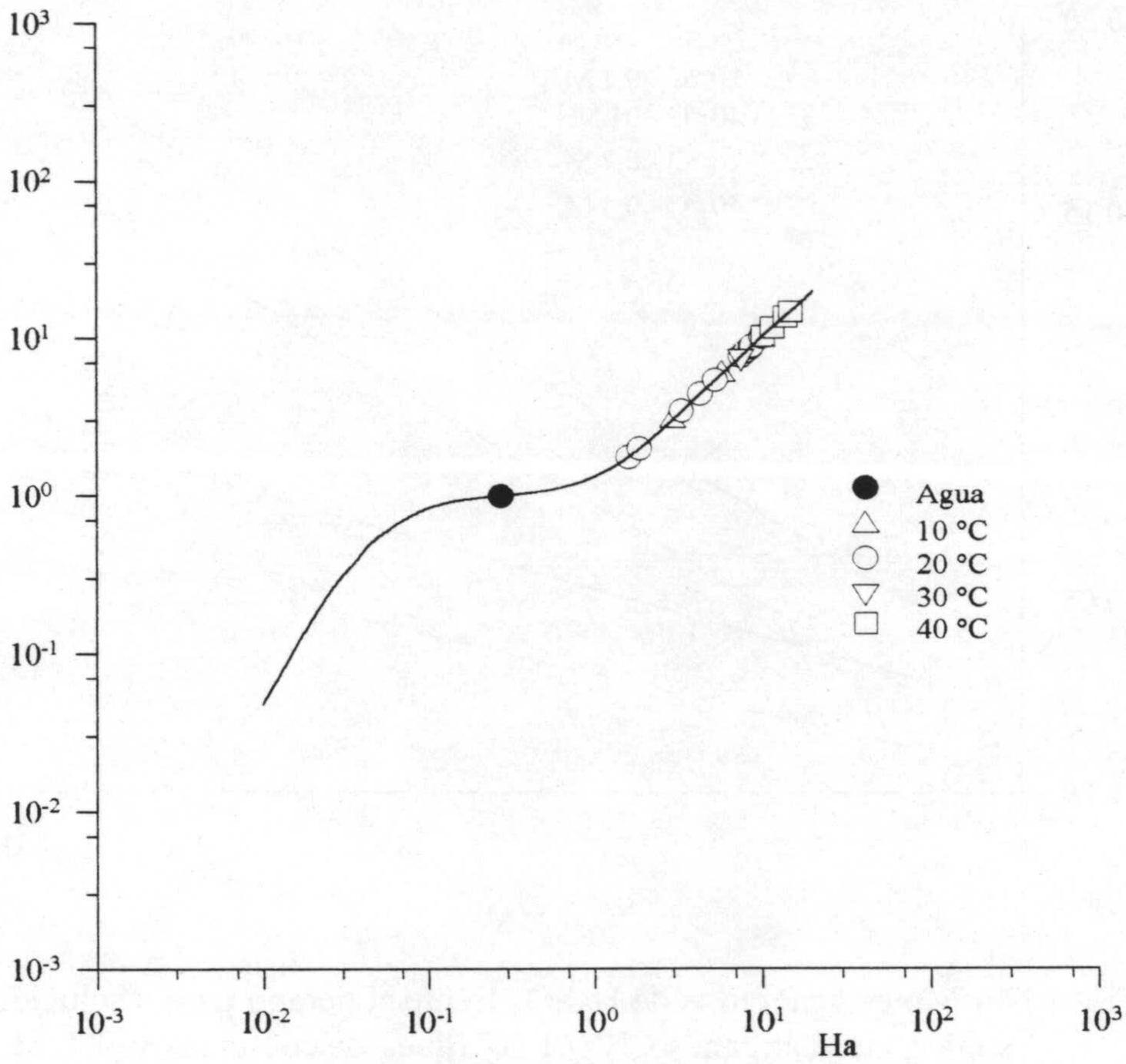


Fig. 4.15.- Representación de E frente a Ha para $\alpha = 501$ y localización de los experimentos realizados con sulfato de manganeso II a las temperaturas de 10, 20, 30 y 40 °C

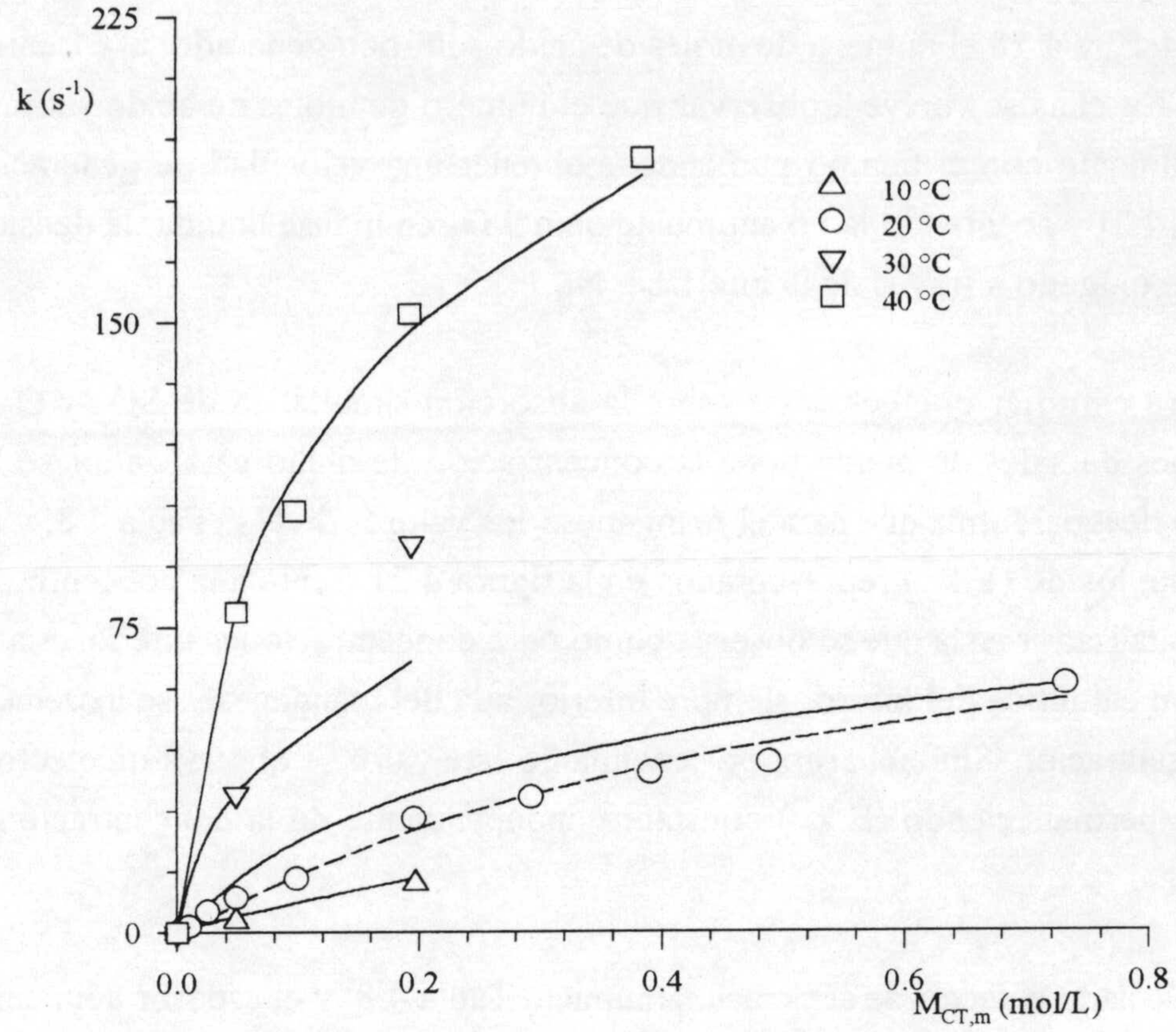


Fig. 4.16.- Constante cinética aparente frente a la concentración media de catalizador. Ec [4.14] línea discontinua , Ec [4.15] líneas continuas y valores experimentales

4.4. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE HIERRO (Fe^{2+} e Fe^{3+})

Al igual que en disoluciones de sulfato de manganeso, se han representado en las figuras 4.17 y 4.18 el número de moles de ácido sulfúrico generado, n_H, frente al tiempo, t. En ellas se vuelve a observar que el número de moles de ácido sulfúrico varía linealmente con el tiempo pudiéndose obtener una velocidad de generación, ecuación [4.3] y aceptando la no acumulación del O_2 en la fase líquida, la densidad de flujo del oxígeno a través de la interfase, N_B.

Para estudiar el efecto que sobre la absorción simultánea de SO_2 y O_2 en disoluciones de sales de hierro tiene la concentración de dicho catalizador se han establecido de igual forma que para el manganeso los valores de N_B, Tabla 4.8, y por consiguiente los de ($E.k_l^\circ$) representados en la figura 4.21 frente a la concentración media de catalizador en la que se observa como para concentraciones inferiores a 0,1 M la acción catalítica del hierro, siempre inferior a la del manganeso, se incrementa con la concentración. Sin embargo, por encima de este valor se observa un efecto de saturación permaneciendo ($E.k_l^\circ$) constante, independiente de la concentración de catalizador.

Calculado el factor de aceleración química, Tabla 4.8, y el espesor adimensional de la fase líquida, α, es posible determinar el valor del módulo de Hatta para cada experimento, representado sobre la curva de la figura 4.22 en la que se observa que para todas las concentraciones ensayadas el proceso de absorción transcurre en el régimen de reacción rápida. Calculada la constante cinética aparente, Tabla 4.8, se ha ajustado con la concentración media de catalizador a la siguiente expresión

$$k = 0{,}032 + 40{,}398\ (M_{CT,m}) \qquad [4.16]$$

válida hasta una concentración igual o inferior a 0,1 M, rango en el que se puede aceptar orden unidad, resultado coincidente con la bibliografía (Alper y Abu-Sharkh, 1988). Para concentraciones superiores a 0,1 M se ha calculado un valor medio, k = 5,09 s^{-1}.

Con la ecuación [4.16] y el valor de k medio se han recalculado los valores de ($E.k_l^\circ$) que se han representado con trazo discontinuo en la figura 4.21 en la que

puede observarse la coincidencia obtenida entre los valores experimentales y los calculados.

Tabla 4.8.- Valores experimentales y calculados

$M_{CT,0}$ mol/L	$M_{CT,m} \cdot 10^3$ mol/L	$V \cdot 10^3$ L	$b_i \cdot 10^4$ mol/L	$D_B \cdot 10^5$ cm^2/s	$N_B \cdot 10^8$ mol/(s cm^2)	E	α	k s^{-1}
Disoluciones de Fe^{2+}								
0,05	49,52	188	11,03	2,05	0,914	1,98	499	1,57
0,1	98,88	187	10,33	2,01	1,439	3,34	507	4,95
0,2	197,4	191	9,23	1,91	1,401	3,65	544	6,24
0,2	197,6	185	9,51	1,93	1,180	2,97	522	4,06
0,3	295,9	188	8,81	1,88	1,050	2,85	545	3,82
0,4	393,9	188	8,00	1,81	1,073	3,21	566	5,07
0,4	394,4	187	7,89	1,80	1,096	3,33	566	5,50
Disoluciones de Fe^{3+}								
0,1	99,23	184	9,71	1,98	1,273	3,14	503	4,43
0,3	299,8	192	7,26	1,82	1,050	3,46	574	5,88
0,4	400,7	190	6,28	1,75	0,829	3,16	588	5,08

4.5. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE COBRE (Cu^+ Y Cu^{2+})

Para los experimentos realizados con disoluciones de cobre se ha seguido el mismo proceso de cálculo que con los catalizadores anteriores, fig. 4.19 y 4.20, para determinar la velocidad de generación de ácido sulfúrico y con ella los valores de N_B recogidos en la Tabla 4.9 y los de ($E.k_l^\circ$) representados en la figura 4.21, deduciéndose la no influencia apreciable de la concentración de cobre.

En la figura 4.22 se han fijado sobre la curva los valores de Ha calculados, observándose como para la mayoría de los experimentos podría aceptarse que la absorción se produce casi en el régimen cinético o de reacción lenta, $E = Ha^2 \cdot \alpha$.

Determinada la constante cinética aparente se ha calculado su valor medio para todos los experimentos, $k = 0{,}00154\ s^{-1}$, inferior a la correspondiente a la absorción en agua destilada lo que sugiere un cierto carácter inhibidor, aunque despreciable, del cobre; con este valor medio de k se han recalculado los productos ($E.k_l^\circ$) representados con trazo punteado en la figura 4.21.

Tabla 4.9.- Valores experimentales y calculados para los experimentos con disoluciones

$M_{CT,0}$ mol/L	$M_{CT,m}$ mol/L	$V \cdot 10^3$ L	$b_i \cdot 10^4$ mol/L	$D_B \cdot 10^5$ cm^2/s	$N_B \cdot 10^8$ mol/(s cm^2)	E	α	k s^{-1}
Disoluciones de Cu^+								
0,05	0,0495	190	11,73	2,10	0,292	0,59	493	0,00124
0,10	0,0985	189	11,42	2,09	0,394	0,82	492	0,00388
0,20	0,1963	189	11,28	2,10	0,234	0,50	490	0,00087
Disoluciones de Cu^{2+}								
0,05	0,0449	194	11,24	2,07	0,054	0,11	510	0,00011
0,1	0,0993	191	10,83	2,03	0,150	0,33	512	0,00042
0,2	0,1984	188	9,71	1,93	0,289	0,71	530	0,00273

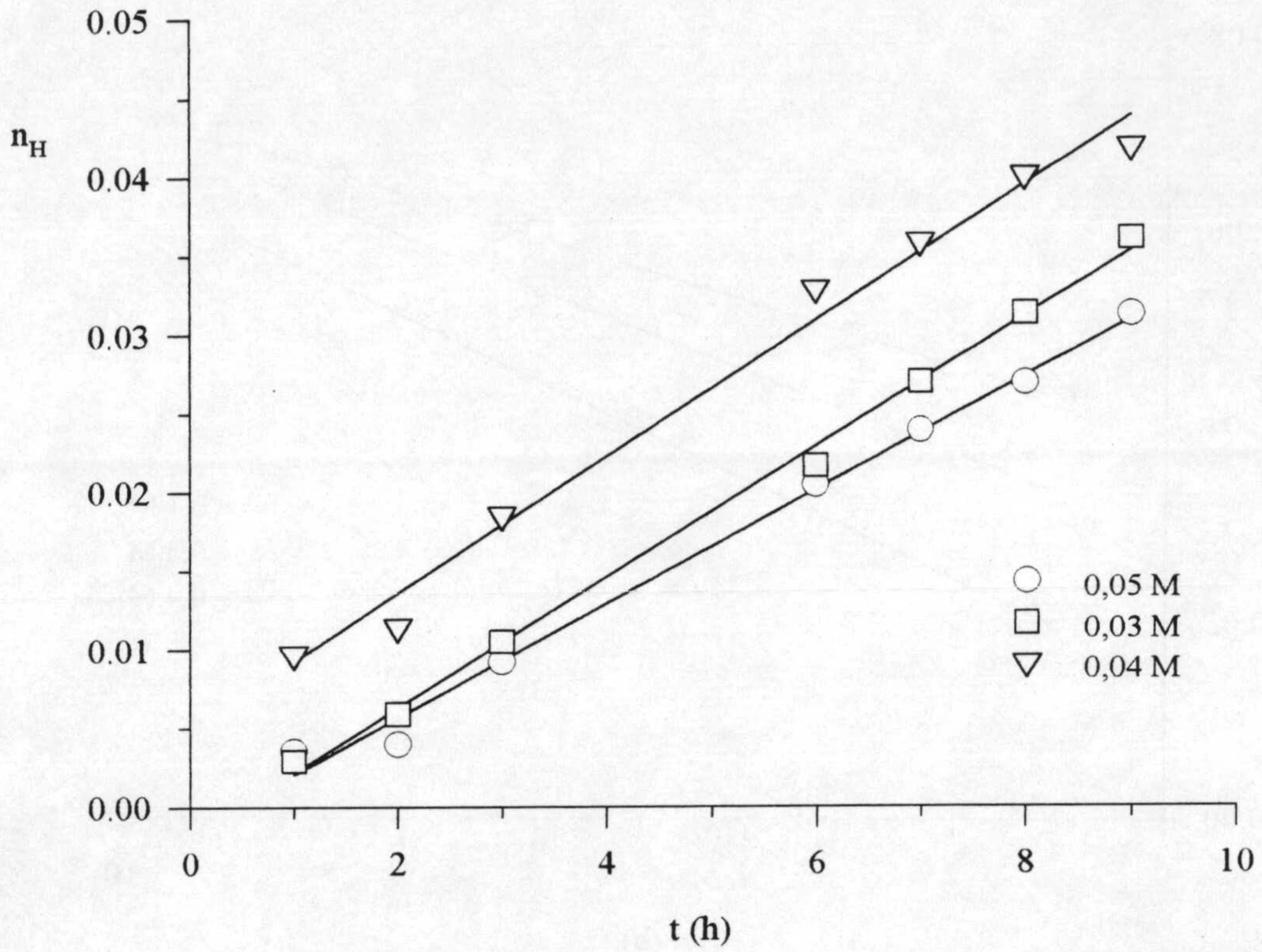


Fig. 4.17.- Moles generados de H_2SO_4 frente al tiempo para disoluciones de sulfato de hierro II

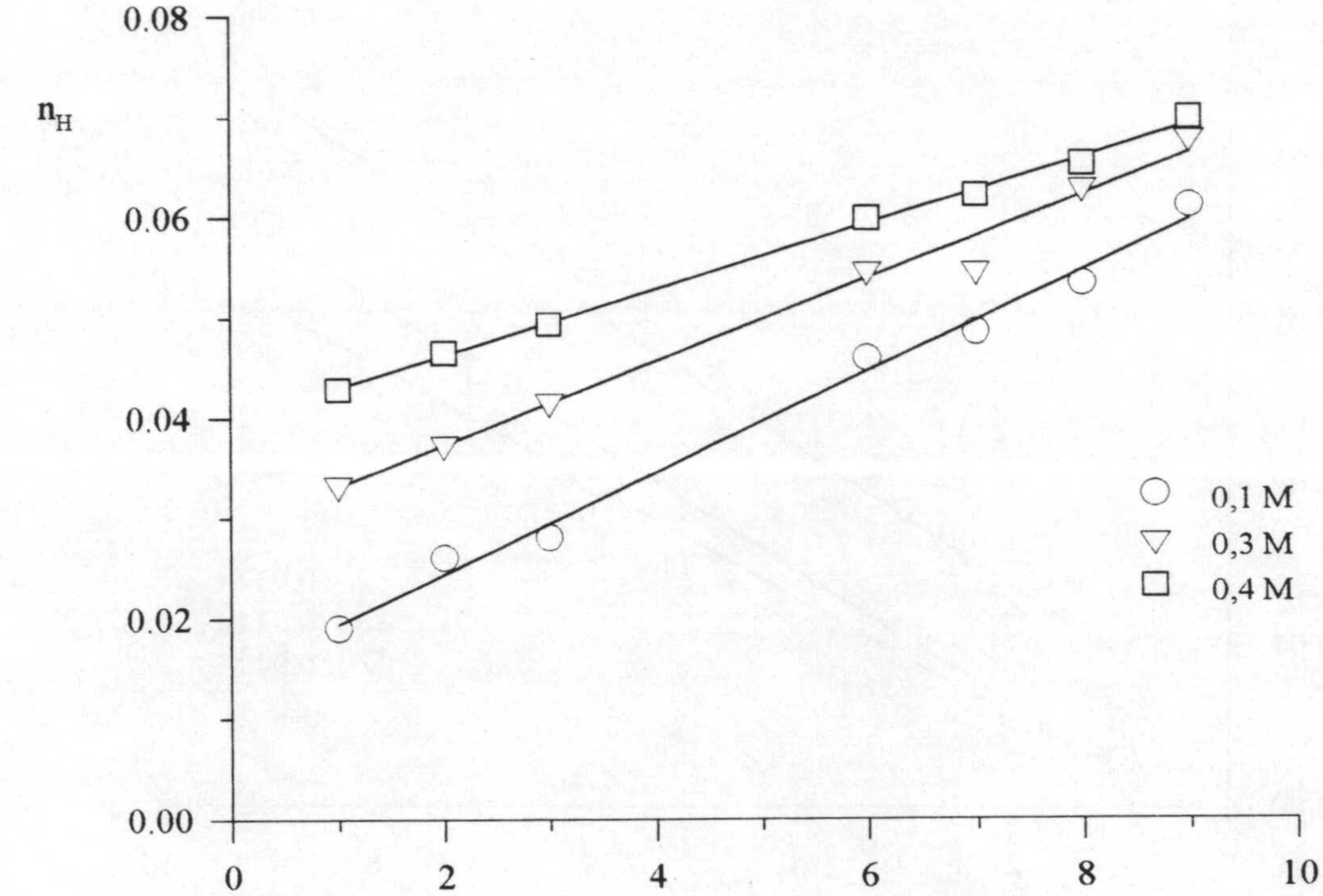


Fig. 4.18.- Moles generados de H_2SO_4 frente al tiempo para disoluciones de cloruro de hierro III

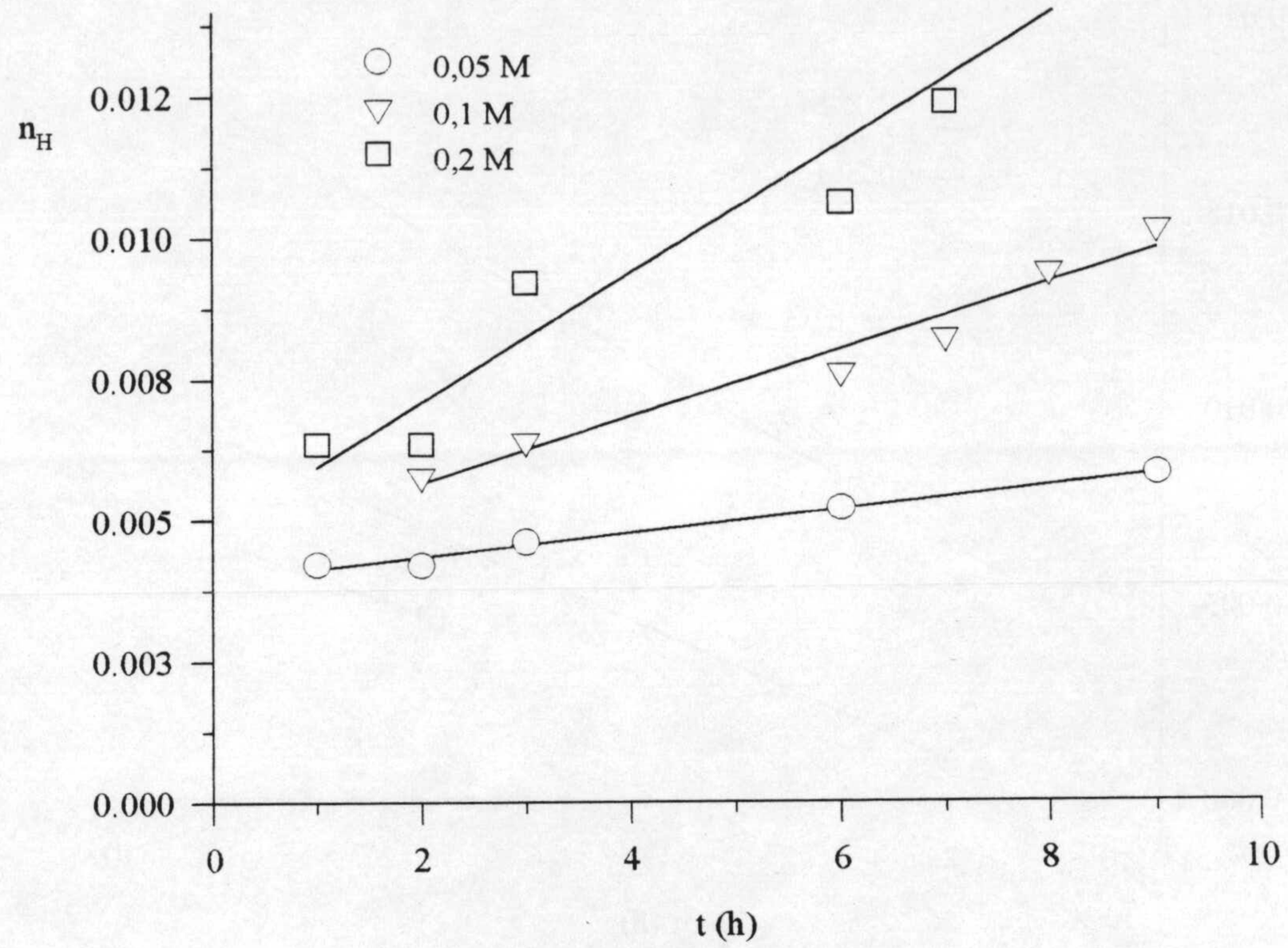


Fig. 4.19.- Moles generados de H_2SO_4 frente al tiempo para disoluciones de sulfato de cobre II

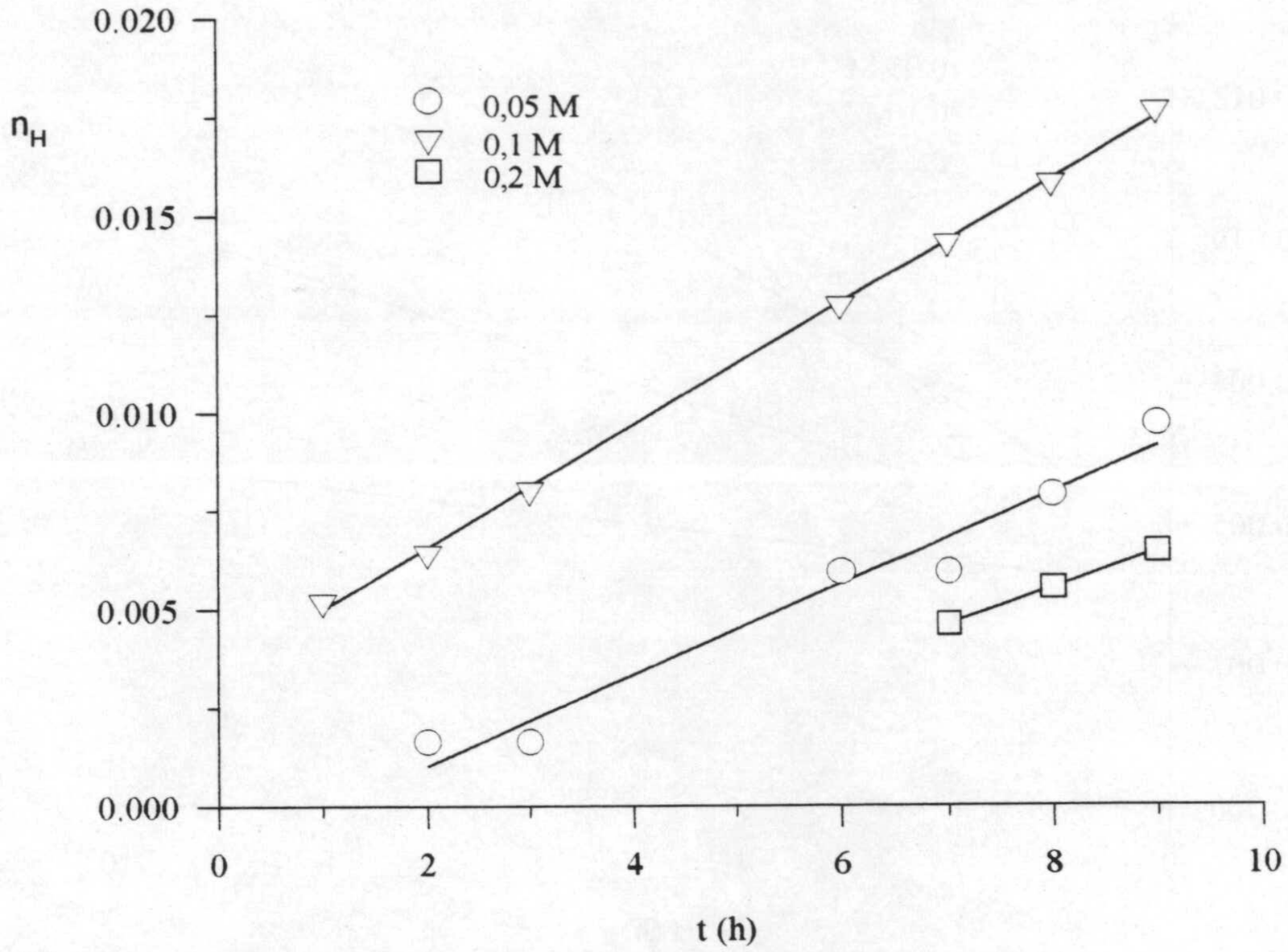


Fig. 4.20.- Moles generados de H_2SO_4 frente al tiempo para disoluciones de cloruro de cobre I

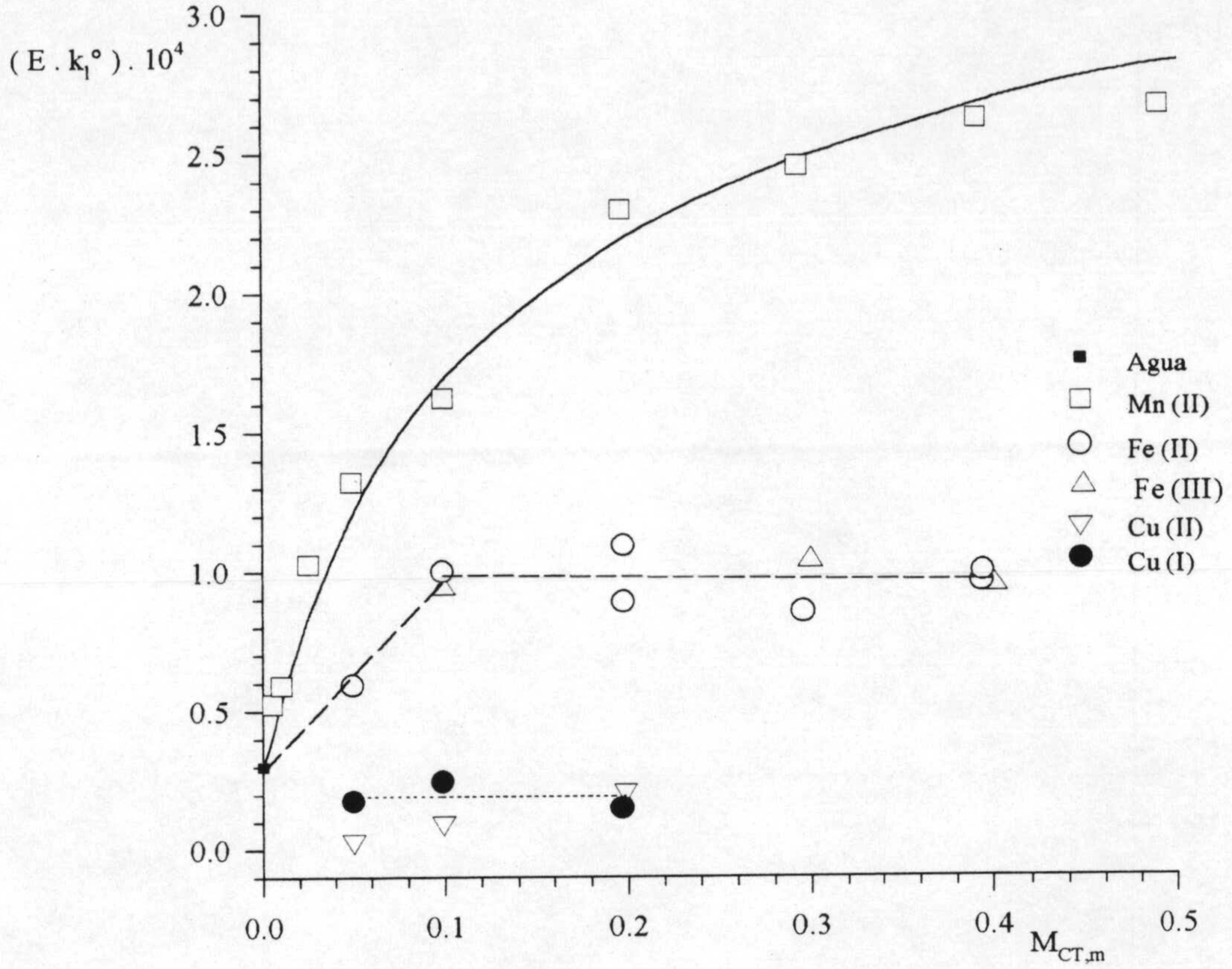


Fig. 4.21.- Variación con la molaridad media de catalizador del producto ($E \cdot k_1°$) y comparación con los valores calculados para cada catalizador y para agua destilada (■)

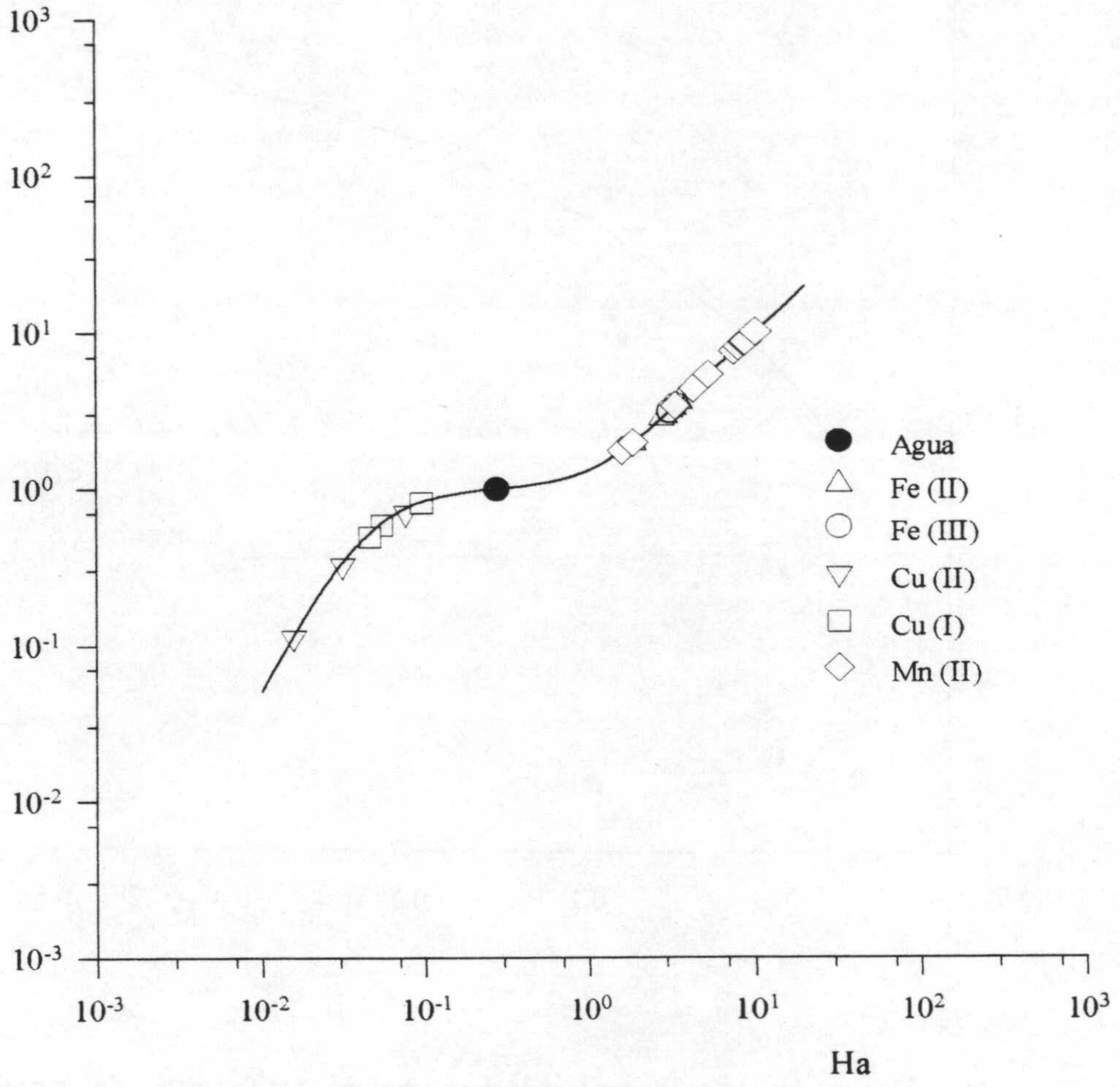


Fig. 4.22.- Representación de E frente a Ha para $\alpha = 539$ y localización de todos los experimentos realizados incluida la absorción en agua (•)

5. ABSORCIÓN DE SO_2 EN SUSPENSIONES DE CARBONATO CÁLCICO

5.1.- RESULTADOS EXPERIMENTALES

Todos los experimentos se han realizado con agitación tanto de la fase gaseosa como de la líquida y a una velocidad de 400 rpm, con el objetivo de alcanzar prácticamente la mezcla perfecta, y un caudal de mezcla gaseosa seca de 1000 cm^3/min. Por análisis durante el tiempo de experimentación se determina la masa de SO_2 total en disolución, la de $Ca(HSO_3)_2$ precipitado, la de $CaCO_3$ en suspensión y el pH de la disolución. Dado que en bibliografia (Pasiuk-Bronikowska y Bronikowski, 1991 y Olausson y col., 1993), se indica que a los pH de trabajo, inferiores a aproximadamente de 3, en lugar de precipitar el $CaSO_3$ lo hace el bisulfito cálcico se ha investigado numéricamente, mediante la hoja de cálculo aplicada, este hecho, Figura A2.1, y se ha constatado que los resultados son más coherentes cuando se considera que el precipitado analizado es el $Ca(HSO_3)_2$. Por análisis, Apartado 3.3.3, se determina el número de moles de $BaSO_4$ formados con ese precipitado, por lo que solo habrá que determinar el número total de moles de sólido formado dependiendo que se considere uno u otro precipitado.

En las tablas de resultados experimentales, Tablas 5.1 y 5.2, se ha incluido los valores de la molalidad, dada su independencia del volumen de disolución, correspondientes a los datos de análisis y que se obtiene mediante el tratamiento incluido en el Apéndice 2 con la ecuación [A2.5]. También se incluye el pH, la molalidad de SO_2 total absorbido, m_{ST}, la molalidad de bisulfito cálcico precipitado, m_{BSC}, la molalidad de carbonato cálcico que aún no se ha disuelto, $m_{CC,e}$, y la fracción másica de agua en la mezcla total, X_{AG}, calculada en base a la hipótesis de desprendimiento del 50 % del anhídrido carbónico tal y como se especifica en el apartado 5.2. Los valores cero para $m_{CC,e}$ son impuestos debido a que el resultado obtenido era negativo o bien corresponde a un valor de inicio. Como se indica en el apartado 5.2, y se incluye en el Apéndice 2, esta última variable es figurada dado que se relaciona un sólido con una disolución. Como por el método analítico la fracción másica de $CaCO_3$ determinada no es muy fiable no se emplea como dato inicial para el

procedimiento de cálculo y se reservará para verificar la bondad del mismo, aún así en las tablas se incluye el valor de m_{CC} de análisis con la salvedad de que valores negativos se hacen cero y los mayores de la molalidad inicial se igualan a esta.

En la Tabla 5.1 se incluyen todos los experimentos realizados a 20 °C y en la 5.2 todos los realizados a 40 °C. Ambas tablas de resultados experimentales se subdividen atendiendo a una clave con dos valores, el primero indica la temperatura de operación y el segundo un indicador de número de experimento, así CC 20-1 indica el experimento 1 de absorción de SO_2 en suspensiones de $CaCO_3$ a 20 °C. Además de esta clave, se incluye el tanto por ciento de SO_2 en la mezcla gaseosa, la molalidad de $CaCO_3$ inicial, m_{CC0}, el tamaño de sólido, d_p en micras, y la presión parcial de SO_2 en la fase gas a la entrada del reactor, P_{SO2}.

Tabla 5.1.- Resultados experimentales de los experimentos de absorción de mezclas SO_2 y N_2 en suspensiones de $CaCO_3$ a 20 °C

CC 20-1

% SO_2 = 8% % $CaCO_3$ = 1% d_p = 25 - 30 P_{SO2} = 55,9

t	pH	m_{ST}	m_{BSC}	$m_{CC,e}$	X_{AG}
0	9,69	0	0	0,0993	0,9902
15	2,97	0,0669	0,0121	0,0516	0,9867
30	2,83	0,0955	0,0127	0,0391	0,9843
60	2,50	0,1652	0,0151	0,0123	0,9801
90	2,19	0,2208	0,0165	0,0245	0,9758
120	1,98	0,3059	0,0187	0	0,9716
150	1,88	0,3147	0,0195	0	0,9726
180	1,83	0,3195	0,0199	0	0,9716
210	1,82	0,3393	0,0206	0	0,9752
240	1,81	0,3368	0,0215	0	0,9751

CC 20-2

% SO_2 = 8% % $CaCO_3$ = 1% dp ≤ 25 P_{SO2} = 55,7

t	pH	m_{ST}	m_{BSC}	$m_{CC,e}$	X_{AG}
0	9,48	0	0	0,0999	0,9901
15	3,23	0,0900	0,0071	0,0718	0,9855
30	3,05	0,1214	0,0079	0,0474	0,9826
45	3,14	0,1478	0,0110	0,0193	0,9809
60	3,20	0,1826	0,0124	0,0085	0,9788
120	2,54	0,2412	0,0141	0	0,9759
180	2,07	0,3230	0,0158	0	0,9751
240	1,91	0,3081	0,0175	0	0,9729

Tabla 5.1.- (Continuación)

CC 20-3

% SO_2 = 4% % $CaCO_3$ = 1% d_p = 25 - 30 P_{SO2} = 27,8

t	pH	m_{ST}	m_{BSC}	$m_{CC,e}$	X_{AG}
0	5,38	0	0	0,0993	0,9902
10	3,54	0,0557	0,0119	0,0743	0,9874
20	3,50	0,0689	0,0145	0,0537	0,9859
30	3,45	0,0927	0,0132	0,0565	0,9845
60	3,37	0,1163	0,0196	0,0360	0,9829
120	3,18	0,1743	0,0215	0	0,9797
180	2,59	0,2652	0,0194	0	0,9764
240	2,22	0,3050	0,0193	0	0,9769

CC 20-4

% SO_2 = 8% % $CaCO_3$ = 3% d_p = 25 - 30 P_{SO2} = 55,7

t	pH	m_{ST}	m_{BSC}	$m_{CC,e}$	X_{AG}
0	9,88	0	0	0,2997	0,9709
10	3,89	0,0210	0,0012	0,1964	0,9699
20	3,55	0,0493	0,0011	0,2997	0,9682
30	3,45	0,0795	0,0008	0,2586	0,9663
45	3,42	0,1092	0,0012	0,1122	0,9645
60	3,34	0,1569	0,0008	0,2997	0,9618
120	3,17	0,2796	0,0009	0,1933	0,9552
150	3,08	0,3601	0,0019	0,0815	0,9497
180	2,97	0,3760	0,0014	0,0741	0,9480
210	2,75	0,4811	0,0008	0,0559	0,9428

Tabla 5.1.- (Continuación)

CC 20-5

% SO_2 = 4% % $CaCO_3$ = 3% d_p = 25 - 30 P_{SO2} = 27,8

t	pH	m_{ST}	m_{BSC}	$m_{CC,e}$	X_{AG}
0	9,85	0	0	0,2998	0,9709
15	4,59	0,0151	0,0012	0,2998	0,9701
30	4,20	0,0306	0,0030	0,1776	0,9692
45	4,07	0,0544	0,0003	0,2998	0,9678
60	3,99	0,0676	0,0028	0,1498	0,9668
90	3,66	0,1030	0,0012	0,2275	0,9649
120	3,61	0,1449	0,0003	0,2083	0,9624
180	3,58	0,2112	0,0006	0,1975	0,9587

CC 20-6

% SO_2 = 8% % $CaCO_3$ = 3% $d_p \leq 25$ P_{SO2} = 55,6

t	pH	m_{ST}	m_{BSC}	$m_{CC,e}$	X_{AG}
0	9,72	0	0	0,2997	0,9709
15	3,90	0,0390	0,0016	0,1692	0,9690
30	3,70	0,0784	0,0007	0,2587	0,9665
45	3,72	0,1103	0,0015	0,1890	0,9644
60	3,45	0,1442	0,0026	0,1332	0,9623
90	3,50	0,1837	0,0006	0,1328	0,9600
120	3,53	0,2474	0,0005	0,1483	0,9565
180	3,36	0,2967	0,0011	0,1142	0,9532
210	3,30	0,3457	0,0021	0,1440	0,9503

Tabla 5.1.- (Continuación)

CC 20-7

% SO_2 = 4% % $CaCO_3$ = 3% $d_p \leq 25$ P_{SO2} = 27,8

t	pH	m_{ST}	m_{BSC}	$m_{CC,e}$	X_{AG}
0	8,52	0	0	0,2992	0,9709
15	4,34	0,0287	0,0045	0,2992	0,9695
30	4,07	0,0508	0,0033	0,1857	0,9681
45	3,94	0,0790	0,0031	0,2558	0,9664
60	3,89	0,0924	0,0007	0,2992	0,9653
120	3,71	0,1670	0,0015	0,2271	0,9616
180	3,51	0,2343	0,0016	0,1511	0,9573
315	3,15	0,3844	0,0007	0,1123	0,9493
360	3,03	0,4726	0,0001	0,0578	0,9433
390	2,87	0,5245	0,0040	0,0277	0,9396

CC 20-8

% SO_2 = 8% % $CaCO_3$ = 5% d_p = 25 - 30 P_{SO2} = 55,8

t	pH	m_{ST}	m_{BSC}	$m_{CC,e}$	X_{AG}
0	8,47	0	0	0,4996	0,9524
15	4,69	0,0357	0,0006	0,3666	0,9507
30	4,09	0,0516	0,0007	0,4980	0,9495
45	3,89	0,0930	0,0009	0,4161	0,9474
60	3,82	0,1329	0,0011	0,4272	0,9450
120	3,76	0,2029	0,0008	0,4252	0,9412
180	3,65	0,3078	0,0010	0,3215	0,9355
240	3,60	0,3847	0,0036	0,3904	0,9307

Tabla 5.1.- (Continuación)

CC 20-9

% SO_2 = 8% % $CaCO_3$ = 5% $d_p \leq 25$ P_{SO2} = 55,8

t	pH	m_{ST}	m_{BSC}	$m_{CC,e}$	X_{AG}
0	8,58	0	0	0,4998	0,9524
15	4,48	0,0299	0,0001	0,4998	0,9510
30	4,01	0,0666	0,0004	0,4998	0,9489
45	3,87	0,1105	0,0001	0,4998	0,9463
60	3,73	0,1495	0,0001	0,4998	0,9439
120	3,52	0,2726	0,0005	0,4041	0,9378
180	3,30	0,4010	0,0057	0,4998	0,9303
210	3,30	0,5099	0,0312	0,4998	0,9239

CC 20-10

% SO_2 = 4% % $CaCO_3$ = 5% d_p = 25 - 30 P_{SO2} = 27,9

t	pH	m_{ST}	m_{BSC}	$m_{CC,e}$	X_{AG}
0	8,46	0	0	0,5002	0,9523
15	4,81	0,0278	0,0003	0,4812	0,9511
30	4,34	0,0464	0,0004	0,5002	0,9498
45	4,00	0,0690	0,0003	0,4397	0,9485
60	3,97	0,1002	0,0003	0,4056	0,9467
120	3,77	0,1984	0,0004	0,4092	0,9418
180	3,58	0,2963	0,0002	0,3630	0,9360
240	3,54	0,3682	0,0003	0,4027	0,9315

Tabla 5.1.- (Continuación)

CC 20-11

% SO_2 = 4% % $CaCO_3$ = 5% $d_p \leq 25$ P_{SO2} = 27,9

t	pH	m_{ST}	m_{BSC}	$m_{CC,e}$	X_{AG}
0	8,48	0	0	0,5001	0,9523
15	5,00	0,0128	0,0005	0,4450	0,9517
30	4,39	0,0277	0,0003	0,4690	0,9509
45	4,25	0,0702	0,0008	0,4414	0,9487
60	4,11	0,0883	0,0005	0,4430	0,9473
120	3,89	0,1836	0,0004	0,3881	0,9427
180	3,74	0,2483	0,0062	0,3816	0,9384
360	4,08	0,4499	0,0497	0,1841	0,9286

Tabla 5.2.- Resultados experimentales de los experimentos de absorción de mezclas SO_2 y N_2 en suspensiones de $CaCO_3$ a 40 °C

CC 40-1

% SO_2 = 4% % $CaCO_3$ = 1% d_p = 30-37 P_{SO2} = 26,6

t	pH	m_{ST}	m_{BSC}	$m_{CC,e}$	X_{AG}
0	9,69	0	0	0,0993	0,9902
10	4,12	0,0095	0,0033	0,0993	0,9897
20	4,01	0,0209	0,0028	0,0822	0,9890
30	3,92	0,0321	0,0011	0,0993	0,9882
60	3,83	0,0614	0,0005	0,0585	0,9866
90	3,83	0,0947	0,0010	0,0993	0,9845
120	3,67	0,1192	0,0021	0,0995	0,9828
150	3,59	0,1422	0,0011	0,0327	0,9813
186	3,41	0,1710	0,0011	0,0137	0,9795
210	3,20	0,1929	0,0007	0,0054	0,9780

CC 40-2

% SO_2 = 8% % $CaCO_3$ = 1% d_p = 25 - 30 P_{SO2} = 53,3

t	pH	m_{ST}	m_{BSC}	$m_{CC,e}$	X_{AG}
0	9,61	0	0	0,0969	0,9904
10	3,76	0,0224	0,0012	0,0969	0,9893
30	3,48	0,0689	0,0005	0,0684	0,9866
60	3,16	0,1393	0,0005	0,0243	0,9823
90	2,53	0,1922	0,0005	0,0072	0,9780
120	2,17	0,2189	0,0007	0	0,9722
150	2,05	0,2331	0,0003	0	0,9725
180	2,02	0,2294	0,0005	0	0,9719
210	2,02	0,2356	0,0006	0	0,9761

Tabla 5.2.- (Continuación)

CC 40-3

% SO_2 = 8% % $CaCO_3$ = 1% $d_p \leq 25$ P_{SO2} = 52,9

t	pH	m_{ST}	m_{BSC}	$m_{CC,e}$	X_{AG}
0	9,79	0	0	0,0974	0,9903
15	4,10	0,0292	0,0007	0,0710	0,9889
30	3,73	0,0712	0,0013	0,0667	0,9863
45	3,66	0,1000	0,0009	0,0453	0,9843
60	3,56	0,1184	0,0010	0,0450	0,9829
120	2,75	0,2690	0,0011	0,0021	0,9773
180	2,26	0,1937	0,0018	0	0,9757

CC 40-4

% SO_2 = 8% % $CaCO_3$ = 3% $d_p \leq 25$ P_{SO2} = 52,7

t	pH	m_{ST}	m_{BSC}	$m_{CC,e}$	X_{AG}
0	9,65	0	0	0,2966	0,9712
15	4,38	0,0342	0,0010	0,1335	0,9695
30	4,11	0,0789	0,0028	0,2491	0,9669
45	3,91	0,1162	0,0058	0,2517	0,9645
60	3,77	0,1449	0,0155	0,2073	0,9625
90	3,63	0,2073	0,0204	0,1416	0,9592
120	3,69	0,2579	0,0334	0,1722	0,9559
150	3,64	0,3386	0,0447	0,1323	0,9515
180	3,57	0,4025	0,0571	0,0847	0,9474
210	3,23	0,4697	0,0577	0,0679	0,9434

Tabla 5.2.- (Continuación)

CC 40-5

$\% SO_2 = 8\%$ $\% CaCO_3 = 3\%$ $d_p = 25 - 30$ $P_{SO2} = 52,5$

t	pH	m_{ST}	m_{BSC}	$m_{CC,e}$	X_{AG}
0	8,80	0	0	0,2980	0,9710
15	4,80	0,0167	0,0000	0,2980	0,9702
30	4,31	0,0557	0,0000	0,2980	0,9681
45	3,99	0,0925	0,0000	0,2097	0,9658
60	3,88	0,1289	0,0000	0,1980	0,9635
120	3,72	0,2155	0,0000	0,1876	0,9589
180	3,75	0,3944	0,0278	0,1522	0,9494
240	3,40	0,5245	0,0218	0,0523	0,9408
300	2,80	0,5927	0,0259	0,0192	0,9358
360	2,67	0,6370	0,0257	0,0279	0,9337

CC 40-6

$\% SO_2 = 4\%$ $\% CaCO_3 = 1\%$ $d_p = 25 - 30$ $P_{SO2} = 26,4$

t	pH	m_{ST}	m_{BSC}	$m_{CC,e}$	X_{AG}
0	7,97	0	0	0,1001	0,9901
15	4,88	0,0144	0,0062	0,0579	0,9894
30	4,64	0,0383	0,0138	0,0419	0,9880
45	4,52	0,0528	0,0134	0,0459	0,9869
60	4,48	0,0703	0,0217	0,0151	0,9858
120	4,35	0,1174	0,0224	0,0051	0,9832
180	4,28	0,1542	0,0186	0	0,9807
240	3,69	0,2016	0,0187	0	0,9777

Tabla 5.2.- (Continuación)

CC 40-7

% SO_2 = 4% % $CaCO_3$ = 3% d_p = 25 - 30 P_{SO2} = 26,4

t	pH	m_{ST}	m_{BSC}	$m_{CC,e}$	X_{AG}
0	8,03	0	0	0,2988	0,9710
15	4,78	0,0179	0,0003	0,2077	0,9701
30	4,55	0,0249	0,0010	0,2988	0,9695
45	4,28	0,0280	0,0042	0,2637	0,9693
60	4,20	0,0584	0,0017	0,2988	0,9678
120	3,97	0,1015	0,0014	0,0598	0,9652
180	3,95	0,2065	0,0008	0,2549	0,9597
330	3,91	0,3705	0,0058	0,2297	0,9505
390	3,89	0,4647	0,0072	0,2157	0,9440

CC 40-8

% SO_2 = 4% % $CaCO_3$ = 1% $d_p \leq 25$ P_{SO2} = 26,3

t	pH	m_{ST}	m_{BSC}	$m_{CC,e}$	X_{AG}
0	8,24	0	0	0,0998	0,9901
15	4,41	0,0123	0,0005	0,0923	0,9895
30	4,05	0,0413	0,0003	0,0740	0,9879
45	3,91	0,0641	0,0001	0,0368	0,9863
60	3,87	0,0747	0,0005	0,0390	0,9854
120	3,57	0,1533	0,0003	0,0429	0,9813
180	3,08	0,1984	0,0003	0,0088	0,9778
360	2,64	0,2207	0,0000	0,0026	0,9756
420	2,54	0,2359	0,0004	0,0010	0,9752

Tabla 5.2.- (Continuación)

CC 40-9

% SO_2 = 4% % $CaCO_3$ = 3% $d_p \leq 25$ P_{SO2} = 26,4

t	pH	m_{ST}	m_{BSC}	$m_{CC,e}$	X_{AG}
0	8,41	0	0	0,2991	0,9709
15	4,94	0,0088	0,0000	0,2991	0,9705
30	4,68	0,0301	0,0005	0,2717	0,9694
45	4,49	0,0458	0,0009	0,2613	0,9683
60	4,43	0,0642	0,0000	0,2559	0,9672
120	4,14	0,1312	0,0000	0,2167	0,9637
180	4,15	0,1751	0,0016	0,2373	0,9607
210	4,41	0,2193	0,0041	0,2821	0,9580

CC 40-10

% SO_2 = 8% % $CaCO_3$ = 5% d_p = 25-30 P_{SO2} = 52,7

t	pH	m_{ST}	m_{BSC}	$m_{CC,e}$	X_{AG}
0	8,22	0	0	0,4998	0,9524
15	4,70	0,0407	0,0005	0,4900	0,9505
30	4,36	0,0452	0,0005	0,4893	0,9497
45	4,16	0,1138	0,0003	0,4509	0,9465
60	4,03	0,1370	0,0002	0,4072	0,9445
120	4,20	0,2957	0,0004	0,4061	0,9370
180	4,31	0,4280	0,0005	0,3410	0,9290
360	4,21	0,5052	0,0008	0,3041	0,9238

Tabla 5.2.- (Continuación)

CC 40-11

% SO_2 = 8% % $CaCO_3$ = 5% $d_p \leq 25$ P_{SO2} = 52,7

t	pH	m_{ST}	m_{BSC}	$m_{CC,e}$	X_{AG}
0	7,58	0	0	0,4997	0,9524
15	4,97	0,0237	0,0003	0,4997	0,9513
30	4,60	0,0611	0,0004	0,4567	0,9492
45	4,42	0,1006	0,0003	0,4439	0,9469
60	4,09	0,1347	0,0002	0,4271	0,9448
120	4,14	0,2923	0,0003	0,4252	0,9372
180	4,38	0,3867	0,0006	0,3614	0,9309
240	4,45	0,4411	0,0009	0,3472	0,9273

CC 40-12

% SO_2 = 4% % $CaCO_3$ = 5% d_p = 25 - 30 P_{SO2} = 26,2

t	pH	m_{ST}	m_{BSC}	$m_{CC,e}$	X_{AG}
0	8,52	0	0	0,4996	0,9524
15	4,87	0,0208	0,0002	0,2570	0,9514
30	4,59	0,0326	0,0005	0,5001	0,9506
45	4,41	0,0660	0,0001	0,4071	0,9489
60	4,32	0,0831	0,0002	0,4761	0,9476
120	4,28	0,1349	0,0149	0,4326	0,9450
315	4,26	0,3713	0,0546	0,3262	0,9337

5.2.- ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL DESPRENDIMIENTO DE CO_2

Como puede observarse en la tabla A2.1 una de las variables iniciales que debe fijarse es el tanto por ciento de desprendimiento de CO_2 de la disolución en la que se realiza la absorción de la mezcla SO_2 y N_2. El $CaCO_3$ es un sólido, independientemente de su estado de cristalización, que tiene una muy baja solubilidad en agua, pero la fracción que se disuelve lo hace según:

$$(CaCO_3)_{sólido} \xrightarrow{H_2O} CO_3^{=} + Ca^{++} \qquad [5.1]$$

y las subsiguientes reacciones de los iones con el agua:

$$CO_3^{=} + H_2O \longleftrightarrow HCO_3^{-} + OH^{-} \qquad [5.2]$$

$$HCO_3^{-} + H_2O \longleftrightarrow H_2CO_3 + OH^{-} \qquad [5.3]$$

$$Ca^{++} + H_2O \longleftrightarrow CaOH^{-} + H^{+} \qquad [5.4]$$

mientras que no se verifica prácticamente la reacción del ión $CaOH^{-}$ para dar hidróxido de calcio, por lo que la disolución saturada de $CaCO_3$ presentará carácter básico. Pero esta basicidad no se mantiene cuando se produce la absorción de SO_2, dado su mayor carácter ácido con respecto al ión carbonato, por lo cual, durante el tiempo de experimentación, la disolución resultante presenta pH ácido. Ello conlleva que la reacción [5.4] prácticamente no se verifique y que además de las reacciones [5.2] y [5.3] se produzcan las siguientes:

$$H_2CO_3 \longrightarrow (CO_2)_{gas} + H_2O \qquad [5.5]$$

$$H_2SO_3 \longleftrightarrow HSO_3^{-} + H^{+} \qquad [5.6]$$

$$HSO_3^{-} \longleftrightarrow SO_3^{=} + H^{+} \qquad [5.7]$$

Para las reacciones [5.2 y 3], consideradas de carácter ácido, y las [5.6 y 7] se dispone de las respectivas constantes de equilibrio a dilución infinita, Apartado 3.6.1, relacionadas con las correspondientes a concentraciones molales de las diferentes especies mediante:

$$K_{1C} = \frac{m_{BC}\, m_H}{m_{ACL}} \frac{\gamma_{BC}\, \gamma_H}{\gamma_{ACL}} = K'_{1C} \frac{\gamma_{BC}\, \gamma_H}{\gamma_{ACL}} \qquad [5.8]$$

$$K_{2C} = \frac{m_{CT}\, m_H}{m_{BC}} \frac{\gamma_{CT}\, \gamma_H}{\gamma_{BC}} = K'_{2C} \frac{\gamma_{CT}\, \gamma_H}{\gamma_{BC}} \qquad [5.9]$$

$$K_{1S} = \frac{m_{BS}\, m_H}{m_{SL}} \frac{\gamma_{BS}\, \gamma_H}{\gamma_{SL}} = K'_{1S} \frac{\gamma_{BS}\, \gamma_H}{\gamma_{SL}} \qquad [5.10]$$

$$K_{2S} = \frac{m_{SS}\, m_H}{m_{BS}} \frac{\gamma_{SS}\, \gamma_H}{\gamma_{BS}} = K'_{2S} \frac{\gamma_{SS}\, \gamma_H}{\gamma_{BS}} \qquad [5.11]$$

ecuaciones que permiten determinar la concentración de todas las especies en disolución tal y como se indica en el Apéndice 2.

Respecto de la reacción [5.5], de desprendimiento del gas CO_2 obtenido por la disolución del $CaCO_3$, dado que la desorción es un proceso lento, aunque, en este caso la fase gaseosa vaya exenta de dicho gas, es necesario fijar un porcentaje de desprendimiento entre cada dos tomas de muestra sucesivas que permita resolver el sistema de ecuaciones planteado en el Apéndice 2, para ello se escogieron algunos experimentos que fuesen representativos de toda la serie y se modificó la variable que considera el porcentaje de CO_2 que se desprende a partir del ácido carbónico máximo que podría formarse, como moles de carbonato cálcico disuelto.

A los cinco experimentos selecionados, de las condiciones iniciales mostradas en la tabla:

Tabla 5.3.- Experimentos seleccionados para fijar el tanto por ciento de desprendimiento de CO_2

nº experimento	T, °C	% SO_2	% $CaCO_3$	d_p, µm
CC 20-2	20	8	1	< 25
CC 20-4	20	8	3	25 - 30
CC 40-1	40	4	1	30 - 37
CC 40-5	40	8	3	25 - 30
CC 40-9	40	4	3	< 25

se ha aplicado el procedimiento de cálculo indicado en el Apéndice 2 modificando, entre valores extremos, el grado de desprendimiento de CO_2. Los valores de desprendimiento considerados han sido 10% y 90% como extremos y un valor medio del 50% con el objetivo de estudiar la influencia de esta variable.

En cada experimento las variables que se consideran para estimar su variación con el tanto por ciento de desprendimiento de CO_2, son aquellas que se pueden ver más afectadas por la posible reducción de ácido carbónico en disolución masa total en el reactor (RM), volumen medio de disolución (V_m), molaridad de SO_2 total absorbido (M_{ST}) y molaridad de $CaCO_3$ en suspensión (M_{CC}) para cada toma de muestras y las pendientes de las rectas de regresión de M_{ST} y (M_{CC0} - M_{CC}), carbonato cálcico disuelto, frente al sumatorio del intervalo de tiempo dividido por volumen medio (Σ) y las del número de moles de SO_2 (n_{ST}) absorbidos frente al tiempo (t).

En las tablas 5.4 a 5.7 se incluyen los valores, frente al tiempo, de la variación de masa en el reactor y del volumen medio de disolución entre intervalos.

Considerando en primer lugar los experimentos realizados a diferente porcentaje de SO_2 en la fase gaseosa a la entrada del reactor, debería ocurrir que las diferencias de masa en el reactor, a distintos porcentajes de desprendimiento, se incrementasen con un aumento de la fracción de SO_2 en la fase gas. Los experimentos

CC 40-5 y CC 40-9 corresponden a porcentajes del 8 y del 4% respectivamente y aunque el tamaño de partícula sólida sea diferente, más adelante se deducirá que esta variable apenas afecta a los resultados. En estos dos experimentos, Tablas 5.7 y 5.8, se observa al tiempo más alto común a ambos, de 180 minutos, que las diferencias de masa total en el reactor según el porcentaje de desprendimiento de CO_2 sea del 10 o del 90 % son mayores para el experimento CC 40-5 que para el CC 40-9. No obstante son reducidas así, para el experimento CC 40-5 a los 180 minutos, la diferencia de masa entre que se desprenda el 90% o el 10% del ácido carbónico formado es aproximadamente de 5 g, lo que muestra que la diferencia de masa entre las distintas consideraciones de desprendimiento en cada experimento no es significativa comparado con el total que hay en el reactor.

Al comparar aquellos experimentos con el mismo porcentaje de SO_2 a la entrada pero diferente composición inicial de $CaCO_3$, experimentos CC 20-2 y CC 20-4, Tablas 5.4 y 5.5, y CC 40-1 y CC 40-9, Tablas 5.6 y 5.8, se observa que cuando es mayor la cantidad de sólido puesto inicialmente la masa de suspensión también lo es y además las diferencias entre considerar que se desprende el 10% o el 90% del CO_2 se incrementan, aunque levemente. De todas formas las diferencias máximas son de alrededor de 2 gramos y por ello poco importantes.

Respecto al volumen medio en cada intervalo de tiempo, al comparar los experimentos CC 40-5 y CC 40-9 se observa que aumentar el porcentaje de SO_2 implica mayor volumen de disolución y como consecuencia se disuelve más sólido por lo que las diferencias entre los distintos porcentajes de desprendimiento de CO_2 también serán mayores. No obstante la variación máxima, que corresponde al experimento CC 40-5, a los 240 minutos, de volumen medio sólo es de unos 5,5 cm^3. A igualdad de porcentaje de SO_2 en el gas, la cantidad de sólido inicial no influye significativamente sobre la variación de volumen al considerar diferentes porcentajes de desprendimientos y las diferencias máximas son de 2 cm^3. Respecto a la variación de masa y volumen entre experimentos diferentes no se debe considerar tanto la

influencia de las condiciones iniciales como la de la toma de muestras dado que estas no son siempre iguales en cantidad de materia extraída del reactor.

A título de ejemplo se representa, para el experimento con mayor variación de la masa en el reactor y del volumen medio de disolución y en el que no se produce la disolución total del $CaCO_3$, CC 20-4, ambas variables para los dos tantos por ciento extremos de desprendimiento de CO_2 considerados en función del de desprendimieto intermedio, Figuras 5.1 y 5.2. Se observa en ambas figuras que los puntos correspondientes a 10% de desprendimiento siempre están por encima de la linea diagonal y los de 90% por debajo, así como que conforme el experimento avanza se van separando de la diagonal aunque como puede observarse esta separación no es muy importante.

Por otra parte, en las Tablas 5.9 a 5.13 se muestra la variación de las molaridades de SO_2 total absorbido y de $CaCO_3$ sólido con el tiempo para cada uno de los cinco experimentos considerados en función de los tres porcentajes de desprendimiento. En todas las tablas se observa que la variación de la molaridad de SO_2 total con dicho porcentaje prácticamente no es apreciable, porque sólo se modifica cuando más diferencia puede haber entre volúmenes, es decir a tiempos bastante altos, y sólo lo hace en la cuarta cifra decimal lo que resulta insignificante. Respecto al $CaCO_3$ sólido, expresado como moles de sólido por litro de disolución, aumenta su valor conforme aumenta el porcentaje de desprendimiento, lo que puede ser debido a que un mayor porcentaje de desprendimiento de CO_2 provoca una disminución del volumen de disolución mientras el número de moles de sólido no cambia. Como puede deducirse, el utilizar un porcentaje de desorción u otro con respecto a estas variables es inapreciable.

Finalmente, se han linealizado las molaridades de SO_2 total y de $CaCO_3$ disuelto frente al sumatorio de la relación entre el tiempo de intervalo dividido por volumen medio (Σ), como ejemplo se muestran las figuras correspondientes a los experimentos CC 20-2 y CC 40-1 de la Tabla 5.3, Figuras 5.3 y 5.4; así como los moles totales de SO_2 absorbidos frente al tiempo, como ejemplo se muestra la figura

combinada de los experimentos CC 20-2 y CC 40-1, Figura 5.5. Los resultados obtenidos se indican en las Tablas 5.14 y 5.15. Como puede observarse las diferencias que existen entre las diferentes consideraciones de porcentaje de CO_2 desprendido son mínimas y prácticamente despreciables. Todas las linealizaciones se han realizado hasta tiempos previos a la disolución total del $CaCO_3$ y sin considerar el tiempo cero de inicio del experimento. La línea vertical discontinua que aparece en las Figuras 5.3 y 5.4 corresponde al momento de disolución total del sólido inicial.

Por ello y dadas las bajas diferencias que existen entre aplicar diferentes tanto por ciento de CO_2 desprendido para cada experimento se ha considerado que en lugar de fijar un valor extremo y puesto que debe existir desorción, dado que no hay CO_2 en la fase gaseosa alimentada al reactor, resultará más conservativo, aunque como se ha indicado anteriormente las variaciones son pequeñas, elegir como porcentaje de desprendimiento el correspondiente al 50% de los moles de $CaCO_3$ disuelto.

Tabla 5.4.- Masa total en el reactor y volumen medio para los diferentes porcentajes de desprendimiento de CO_2 considerados en el experimento CC 20-2

	(RM), g			V_m', cm^3		
t, min	10%	50%	90%	10%	50%	90%
0	705,75	705,75	705,75	700,19	700,19	700,19
15	709,64	709,11	708,57	701,52	701,25	700,98
30	709,27	708,54	707,82	701,56	700,93	700,31
45	704,70	703,81	702,93	696,77	695,97	695,17
60	701,62	700,51	699,41	693,16	692,17	691,19
120	697,77	697,73	697,69	688,97	688,41	687,86
180	697,93	697,91	697,89	684,49	684,47	684,45
240	693,46	693,44	693,42	680,67	680,66	680,64

Tabla 5.5.- Masa total en el reactor y volumen medio para los diferentes porcentajes de desprendimiento de CO_2 considerados en el experimento CC 20-4

	(RM), g			V_m', cm^3		
t, min	10%	50%	90%	10%	50%	90%
0	719,72	719,72	719,72	700,48	700,48	700,48
10	720,63	720,50	720,38	700,79	700,73	700,67
20	718,90	718,60	718,30	698,65	698,44	698,23
30	716,87	716,39	715,91	696,27	695,89	695,50
45	712,54	711,88	711,22	691,70	691,14	690,58
60	711,16	710,21	709,27	689,51	688,73	687,95
120	711,81	710,14	708,48	687,53	686,26	685,00
150	709,13	706,97	704,83	684,50	682,65	680,81
180	707,79	705,50	703,23	683,96	681,81	679,69
210	709,11	706,22	703,35	682,70	680,21	677,74

Tabla 5.6.- Masa total en el reactor y volumen medio para los diferentes porcentajes de desprendimiento de CO_2 considerados en el experimento CC 40-1

	(RM), g			V_m', cm^3		
t, min	10%	50%	90%	10%	50%	90%
0	705,71	705,71	705,71	704,40	704,40	704,40
10	706,12	706,06	706,00	704,54	704,51	704,48
20	699,44	699,32	699,19	697,71	697,61	697,52
30	694,15	693,95	693,76	692,28	692,12	691,96
60	687,99	687,62	687,25	685,51	685,23	684,94
90	677,88	677,32	676,76	674,98	674,51	674,04
120	671,85	671,15	670,44	668,79	668,15	667,52
150	669,17	668,34	667,50	665,85	665,08	664,31
186	665,24	664,24	663,23	661,51	660,59	659,67
210	660,85	659,72	658,60	656,95	655,89	654,83

Tabla 5.7.- Masa total en el reactor y volumen medio para los diferentes porcentajes de desprendimiento de CO_2 considerados en el experimento CC 40-5

	(RM), g			V_m', cm^3		
t, min	10%	50%	90%	10%	50%	90%
0	719,60	719,60	719,60	704,67	704,67	704,67
15	720,33	720,22	720,12	704,93	704,88	704,82
30	717,95	717,61	717,27	701,81	701,58	701,36
45	715,65	715,09	714,52	699,13	698,68	698,23
60	713,36	712,58	711,80	696,45	695,78	695,11
120	712,71	711,41	710,10	694,01	692,98	691,95
180	716,02	713,61	711,23	693,67	691,86	690,05
240	717,82	714,61	711,44	694,41	691,69	688,99
300	716,26	712,65	709,08	692,73	689,45	686,21
360	707,41	707,16	706,94	687,17	685,41	683,68

Tabla 5.8.- Masa total en el reactor y volumen medio para los diferentes porcentajes de desprendimiento de CO_2 considerados en el experimento CC 40-9

	(RM), g			V_m', cm^3		
t, min	10%	50%	90%	10%	50%	90%
0	719,68	719,68	719,68	704,67	704,67	704,67
15	720,06	720,01	719,95	704,81	704,78	704,75
30	715,09	714,91	714,72	699,51	699,38	699,26
45	708,24	707,96	707,68	692,70	692,46	692,23
60	705,22	704,83	704,44	689,49	689,15	688,82
120	702,36	701,57	700,78	685,19	684,60	684,01
180	698,69	697,64	696,58	681,42	680,50	679,59
210	695,42	694,09	692,77	677,74	676,55	675,37

Tabla 5.9.- Molaridad de SO_2 total y de $CaCO_3$ sólido para los diferentes porcentajes de desprendimiento de CO_2 considerados en el experimento CC 20-2

	M_{ST}			M_{CC}		
t, min	10%	50%	90%	10%	50%	90%
0	0	0	0	0,0997	0,0997	0,0997
15	0,0896	0,0896	0,0896	0,0558	0,0558	0,0558
30	0,1205	0,1205	0,1205	0,0411	0,0412	0,0413
45	0,1465	0,1465	0,1465	0,0277	0,0278	0,0280
60	0,1808	0,1808	0,1808	0,0104	0,0106	0,0108
120	0,2388	0,2388	0,2388	0	0	0
180	0,3211	0,3211	0,3211	0	0	0
240	0,3053	0,3053	0,3053	0	0	0

Tabla 5.10.- Molaridad de SO_2 total y de $CaCO_3$ sólido para los diferentes porcentajes de desprendimiento de CO_2 considerados en el experimento CC 20-4

	M_{ST}			M_{CC}		
t, min	10%	50%	90%	10%	50%	90%
0	0	0	0	0,2990	0,2990	0,2990
10	0,0209	0,0209	0,0209	0,2884	0,2885	0,2885
20	0,0490	0,0490	0,0490	0,2742	0,2743	0,2744
30	0,0791	0,0791	0,0791	0,2590	0,2592	0,2594
45	0,1085	0,1085	0,1085	0,2440	0,2443	0,2446
60	0,1554	0,1555	0,1555	0,2204	0,2208	0,2212
120	0,2758	0,2758	0,2758	0,1605	0,1611	0,1617
150.	0,3537	0,3537	0,3537	0,1214	0,1224	0,1234
180	0,3687	0,3687	0,3687	0,1114	0,1127	0,1140
210	0,4701	0,4701	0,4701	0,0625	0,0638	0,0651

Tabla 5.11.- Molaridad de SO_2 total y de $CaCO_3$ sólido para los diferentes porcentajes de desprendimiento de CO_2 considerados en el experimento CC 40-1

	M_{ST}			M_{CC}		
t, min	10%	50%	90%	10%	50%	90%
0	0	0	0	0,0985	0,0985	0,0985
10	0,0094	0,0094	0,0094	0,0938	0,0938	0,0938
20	0,0207	0,0207	0,0207	0,0881	0,0882	0,0882
30	0,0318	0,0318	0,0318	0,0826	0,0827	0,0827
60	0,0608	0,0608	0,0608	0,0681	0,0682	0,0682
90	0,0936	0,0936	0,0936	0,0516	0,0517	0,0518
120	0,1176	0,1176	0,1176	0,0398	0,0399	0,0401
150	0,1402	0,1402	0,1402	0,0287	0,0288	0,0290
186	0,1683	0,1683	0,1683	0,0144	0,0146	0,0148
210	0,1897	0,1897	0,1897	0,0044	0,0046	0,0048

Tabla 5.12.- Molaridad de SO_2 total y de $CaCO_3$ sólido para los diferentes porcentajes de desprendimiento de CO_2 considerados en el experimento CC 40-5

	M_{ST}			M_{CC}		
t, min	10%	50%	90%	10%	50%	90%
0	0	0	0	0,2955	0,2955	0,2955
15	0,0166	0,0166	0,0166	0,2869	0,2869	0,2870
30	0,0551	0,0551	0,0551	0,2672	0,2673	0,2674
45	0,0914	0,0914	0,0914	0,2486	0,2489	0,2491
60	0,1271	0,1271	0,1271	0,2303	0,2307	0,2311
120	0,2118	0,2118	0,2118	0,1874	0,1880	0,1885
180	0,3850	0,3850	0,3851	0,0986	0,0995	0,1005
240	0,5087	0,5087	0,5087	0,0372	0,0387	0,0402
300	0,5728	0,5728	0,5728	0,0075	0,0093	0,0112
360	0,6155	0,6153	0,6152	0	0	0

Tabla 5.13.- Molaridad de SO_2 total y de $CaCO_3$ sólido para los diferentes porcentajes de desprendimiento de CO_2 considerados en el experimento CC 40-9

	M_{ST}			M_{CC}		
t, min	10%	50%	90%	10%	50%	90%
0	0	0	0	0,2991	0,2991	0,2991
15	0,0088	0,0088	0,0088	0,2946	0,2947	0,2947
30	0,0301	0,0301	0,0301	0,2839	0,2840	0,2840
45	0,0458	0,0458	0,0458	0,2760	0,2761	0,2762
60	0,0642	0,0642	0,0641	0,2668	0,2669	0,2671
120	0,1313	0,1312	0,1311	0,2334	0,2336	0,2338
180	0,1754	0,1751	0,1748	0,2112	0,2116	0,2119
210	0,2198	0,2193	0,2189	0,1881	0,1888	0,1894

Tabla 5.14.- Pendiente de la recta obtenida por regresión de la molaridad de SO_2 total (multiplicada por 10^3) y de $CaCO_3$ disuelto (multiplicada por 10^4) frente al sumatorio de intervalo de tiempo por volumen medio para los diferentes porcentajes de desprendimiento de CO_2 considerados

	$M_{ST}\times10^3$			$(M_{CC0} - M_{CC})\times10^4$		
Exp.	10%	50%	90%	10%	50%	90%
ST-CC 20-2	1,392	1,391	1,389	6,952	6,916	6,880
ST-CC 20-4	1,481	1,478	1,475	7,465	7,404	7,342
ST-CC 40-1	0,5999	0,5994	0,5988	2,985	2,975	2,964
ST-CC 40-5	1,496	1,492	1,489	7,600	7,542	7,485
ST-CC 40-9	0,6955	0,6948	0,6941	3,612	3,577	3,543

Tabla 5.15.- Pendiente de la recta obtenida por regresión del número de moles de SO_2 abosrbido frente al tiempo (multiplicada por 10^7) para los diferentes porcentajes de desprendimiento de CO_2 considerados

	$M_{ST}\times10^3$		
Exp.	10%	50%	90%
ST-CC 20-2	1,303	1,299	1,294
ST-CC 20-4	1,420	1,414	1,407
ST-CC 40-1	0,5837	0,5825	0,5813
ST-CC 40-5	1,429	1,422	1,416
ST-CC 40-9	0,6646	0,6632	0,6618

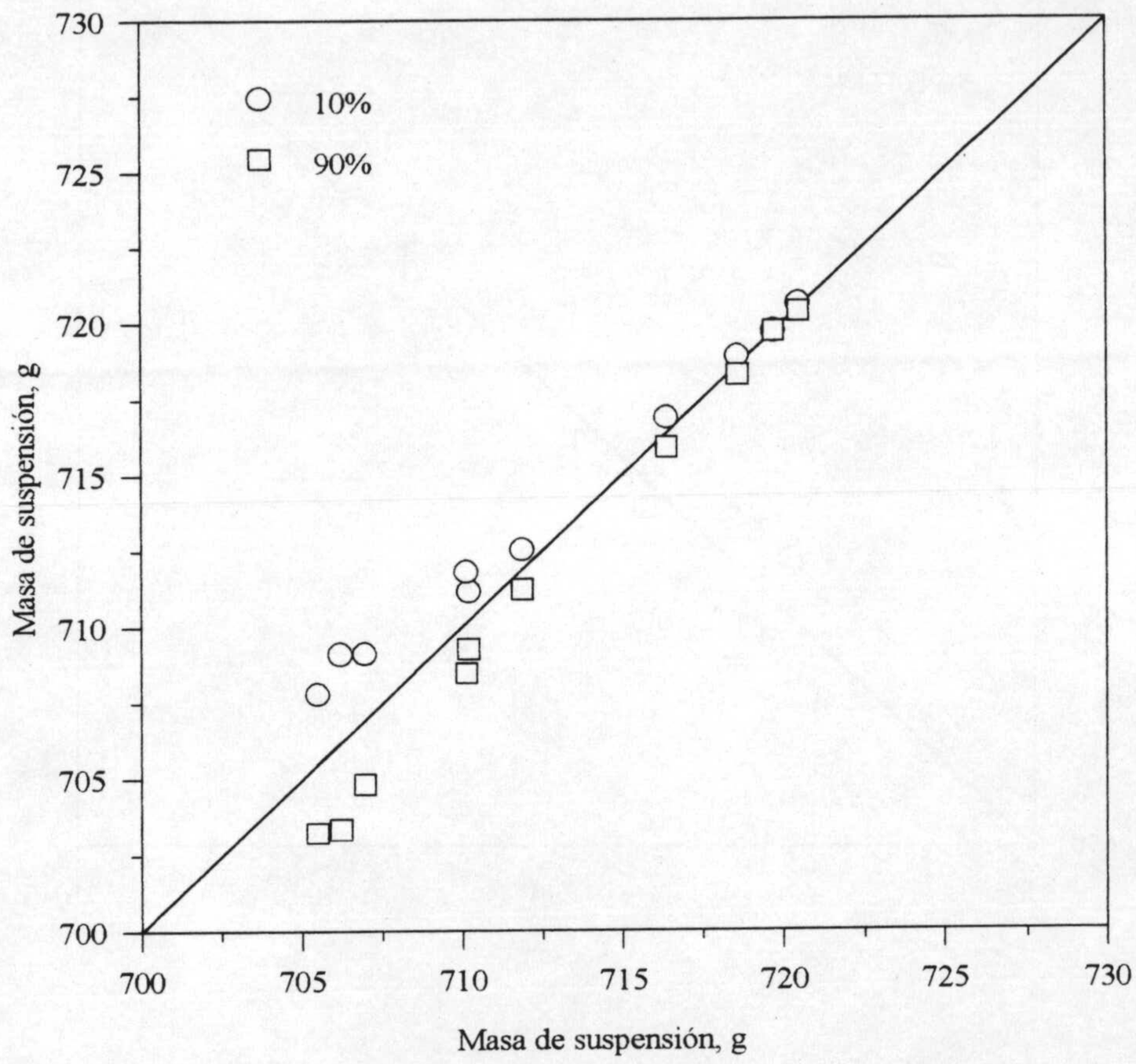


Figura 5.1.- Representación de la masa de suspensión para desprendimiento del 10 y 90% frente a la masa de 50%

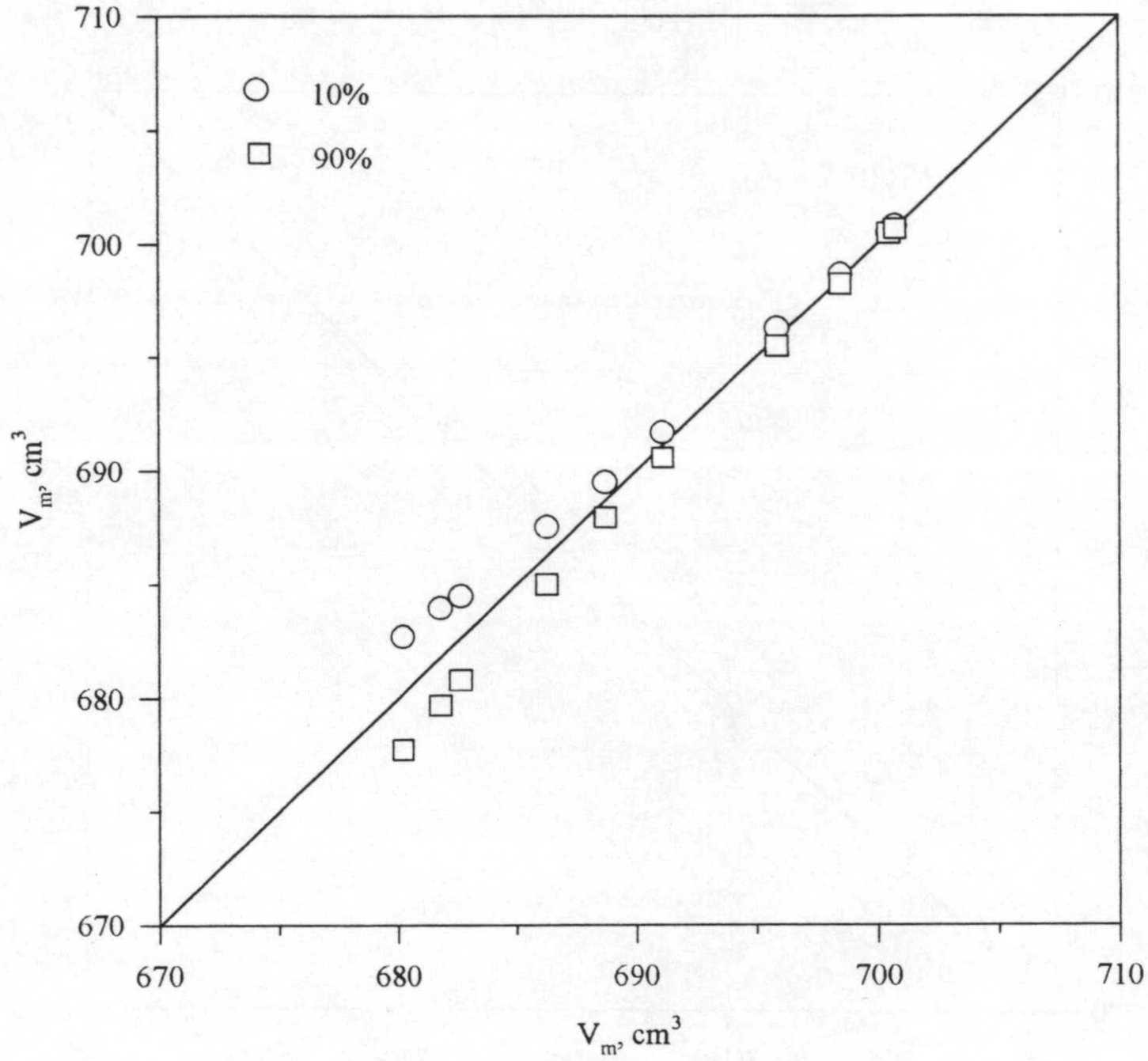


Figura 5.2.- Representación del volumen medio para desprendimiento del 10 y 90% frente al de 50%

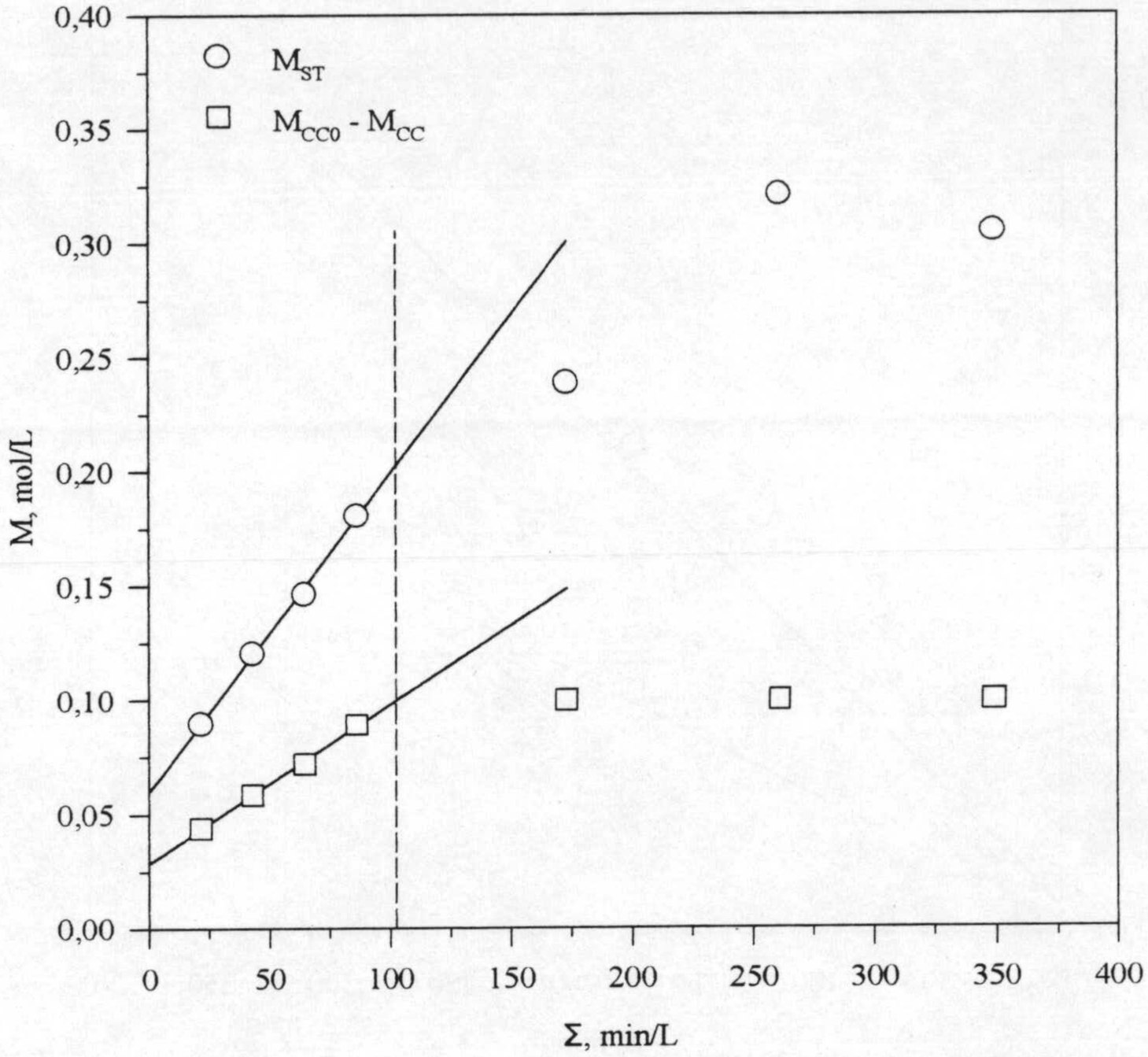


Figura 5.3.- Representación de M_{ST} y de M_{CC} disuelto, y linealización, frente al sumatorio de intervalo de tiempo dividido por volumen medio para el experimento CC 20-2

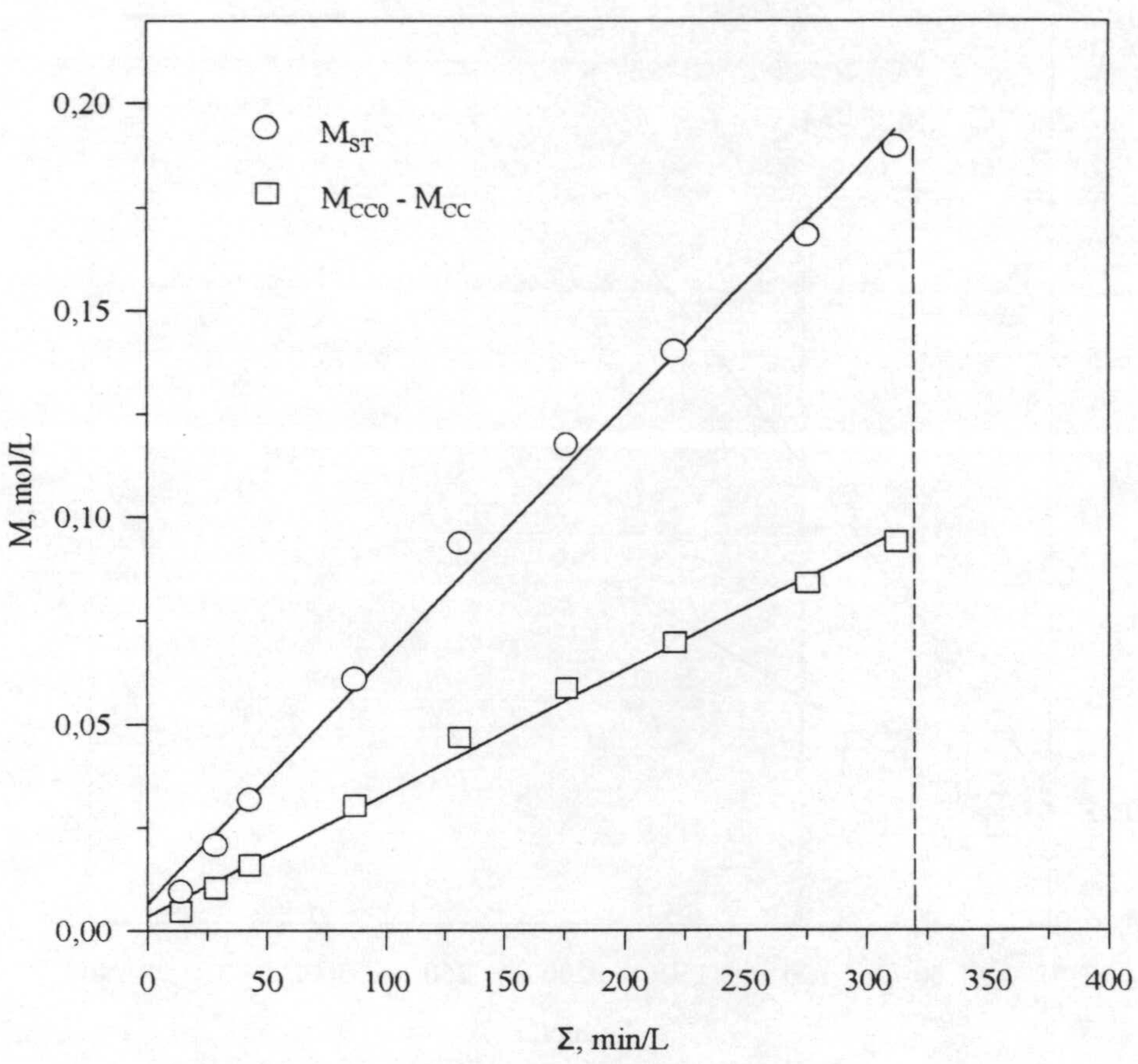


Figura 5.4.- Representación de M_{ST} y de M_{CC} disuelto, y linealización, frente al sumatorio de intervalo de tiempo dividido por volumen medio para el experimento CC 40-1

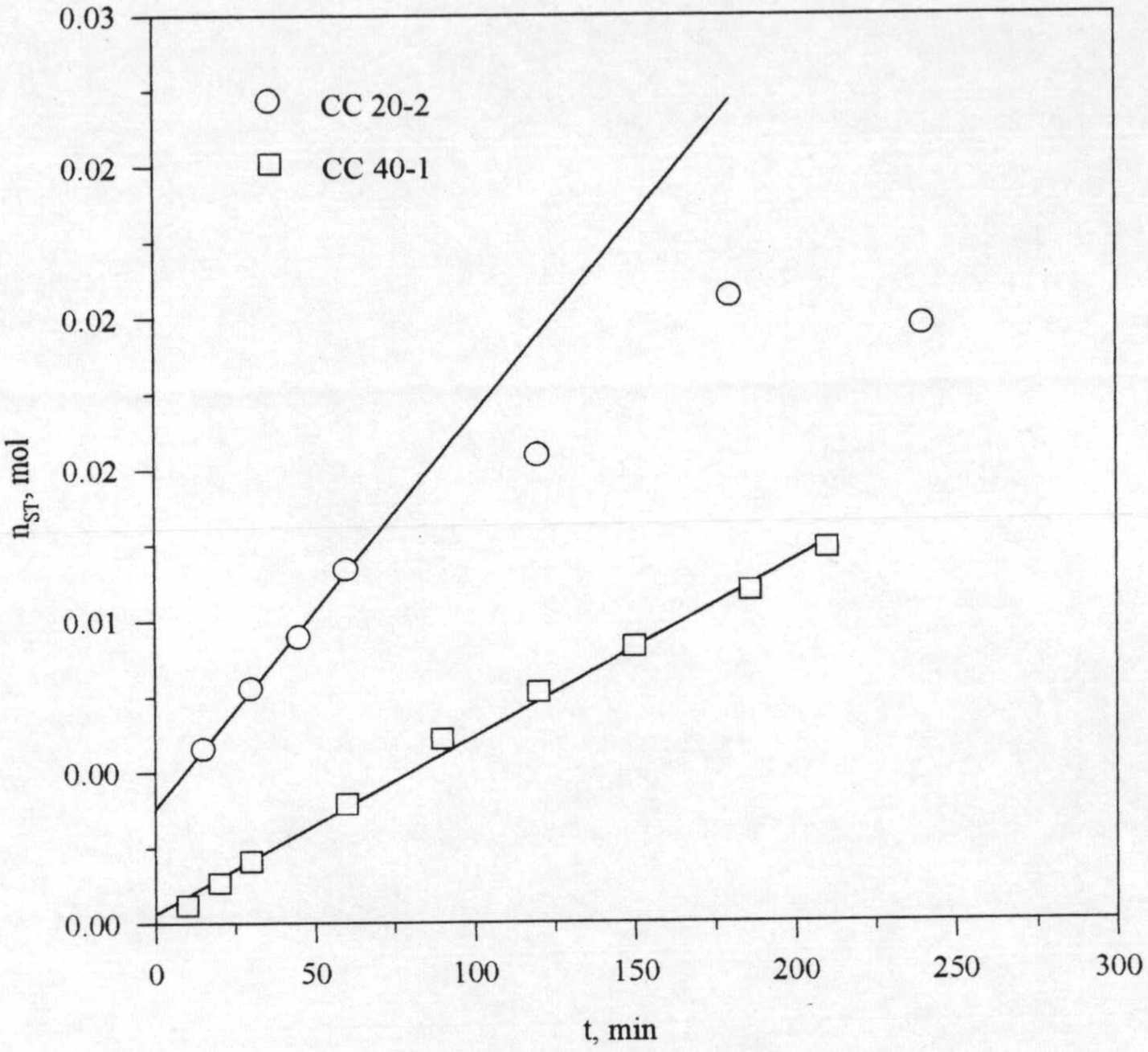


Figura 5.5.- Representación del número de moles de SO_2 absorbido frente al tiempo para los experimentos CC 20-2 y CC 40-1

5.3.- CÁLCULO DE LA CONCENTRACIÓN DE ESPECIES EN LA SUSPENSIÓN

En la absorción de SO_2 en suspensiones de $CaCO_3$ el pH desciende rápidamente hasta valores próximos a 3 por lo que las reacciones que deben considerarse son ambas disociaciones del SO_2 disuelto y las dos del ácido carbónico formado tras la disolución del carbonato cálcico. No se considera el producto de solubilidad del carbonato cálcico dado que sólo será aplicable en el caso de disolución instantánea del $CaCO_3$; de la misma forma, tampoco es aplicable la constante del producto de solubilidad de $Ca(HSO_3)_2$ dado que la velocidad de precipitación es lenta.

Las reacciones consideradas, cuyas constantes de equilibrio vienen dadas por las ecuaciones [5.8] a [5.11], son por tanto:

$$SO_2 \xrightleftharpoons{H_2O} HSO_3^- + H^+ \qquad [5.12]$$

$$HSO_3^- \rightleftharpoons SO_3^{=} + H^+ \qquad [5.13]$$

$$H_2CO_3 \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+ \qquad [5.14]$$

$$HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{=} + H^+ \qquad [5.15]$$

Los coeficientes de actividad de las especies consideradas se determinan mediante las ecuaciones [3.51] y [3.53] del Apartado 3.7 modificadas para adaptarlas a los cálculos y representación de variables de este Apartado, ecuaciones [5.16] y [5.17] respectivamente:

$$-\log \gamma_i = \frac{A\, z_i^2 \sqrt{FI}}{FI + B\, a_i \sqrt{FI}} \qquad [5.16]$$

$$\log (\gamma\, c_{AG}) = 0.076\ (FI\ c_{AG}) \qquad [5.17]$$

donde FI representa la fuerza iónica en concentraciones molales. En la ecuación [5.17] se incluye la variable c_{AG}, kg de agua por litro de disolución, porque aplicando la ecuación [A2.31] puede cambiarse de concentraciones molales a molares, y dicha ecuación solo es aplicable en molaridades.

En las Tablas 5.16 y 5.17 se incluyen los principales datos calculados mediante el procedimiento incluido en el Apéndice 2. Como cabecera de tabla se incluye, aparte de la clave indicada en el Apartado 5.1, el tiempo en el que se verifica la disolución total del carbonato cálcico inicial, t_{CC} en min, determinado para la molaridad inicial a partir de la linealización de todos los datos de M_{CC} que se ajustan a una recta frente al tiempo; la presión parcial de SO_2 en el seno de la fase gaseosa en el interior del reactor, $(P_{SO2})'$ en mm Hg, determinada considerando la fracción molar de SO_2 modificada por la absorción; y también se incluye como cabecera la velocidad de absorción, Q_{ST} en kmol/min, de SO_2 obtenida por linealización de los moles de SO_2 total frente al tiempo. Los valores recogidos en las tablas son la molaridad de SO_2 total, M_{ST}, la molaridad, calculada por el tratamiento matemático desarrollado en el Apéndice 2, de carbonato cálcico sólido, M_{CC}, el volumen de disolución al inicio y al final de cada intervalo de tiempo, V_i y V_f en cm^3 respectivamente, y los kilogramos de agua por litro de disolución, c_{AG}.

En las Figuras 5.6 a 5.9 se compara, para dos experimentos de cada temperatura y con la condición de que al menos en uno por temperatura se disuelva todo el carbonato cálcico inicial en el tiempo de experimentación, la molaridad de carbonato cálcico determinado por análisis, $M_{CC,e}$, con la calculada, M_{CC}, mediante el tratamiento de datos aplicado en las hojas de cálculo mostradas en la Tabla A2.1. También se indica mediante una línea discontinua vertical el instante en el que se ha calculado que se disuelve todo el sólido inicial. Puede observarse que mientras se determina una disminución continua para M_{CC}, los valores experimentales de $M_{CC,e}$, sometidos a errores importantes por la complejidad del análisis realizado, son oscilantes y ello provoca que de aplicarse como variable inicial del proceso de cálculo

los resultados no serían coherentes. Por otra parte, aunque el $Ca(HSO_3)_2$ determinado también pueda ser erróneo, como puede observarse por alguna pequeña anomalía en el crecimiento de M_{ST} con el tiempo en las Tablas 5.16 y 5.17, como su valor es muy pequeño comparado con todos los demás datos, el error que pueda introducir es prácticamente despreciable. En las figuras 5.6 a 5.9 y dentro de las oscilaciones del valor de M_{CC} determinado por análisis se observa una aceptable concordancia entre los valores de análisis y los determinados con el tratamiento efectuado, lo que manifiesta la adecuación del proceso de cálculo empleado como tratamiento de los experimentos de absorción de mezclas SO_2 y N_2 en suspensiones de $CaCO_3$.

También se ha incluido la molaridad de SO_2 libre, M_{SL}, pudiendo observarse que su valor es muy pequeño, mientras hay carbonato cálcico sólido en suspensión, aumentando tras la disolución hasta valores comparables con los obtenidos mediante la ecuación [2.38] para la absorción de SO_2 en agua, es decir, suponiendo que no hay influencia sobre la solubilidad del SO_2 por las demás especies presentes en la disolución, línea horizontal discontinua determinada a la presión parcial de SO_2 correspondiente al porcentaje de entrada al reactor y para un c_{AG} medio correspondiente a los 60 minutos. Se emplea esta presión porque la velocidad de absorción disminuye al desaparecer el sólido inicial y la composición de SO_2 tiende a la de saturación.

Los experimentos mostrados en las Figuras 5.6 a 5.9 son los numerados CC 20-2 y CC 20-4 a 20 °C y CC 40-3 y CC 40-4 a 40 °C.

Respecto de los valores que corresponden a las composiciones de las especies iónicas se puede deducir, a partir de los valores de las tablas 5.16 y 5.17 y aplicando el balance de materia a todas las especies que contengan azufre, ecuación [A2.6], que la molaridad de SO_2 libre, como se observa en las Figuras 5.6 a 5.9, es muy pequeña y con valores máximos de aproximadamente 0,01 mientras existe $CaCO_3$ en suspensión. Como el medio es ácido, veanse las tablas 5.1 y 5.2, la segunda

disociación del H_2SO_3 se encuentra muy desplazada a la izquierda, ecuación [5.13], y como consecuencia la concentración de $SO_3^=$ es muy pequeña y con valores máximos de 0,0001 para pH de alrededor de 3,5 , disminuyendo la concentración a pH menores. Por ello, casi prácticamente todo el SO_2 en disolución se encuentra como HSO_3^-, hecho que viene a apoyar el que precipite el $Ca(HSO_3)_2$ en lugar del $CaSO_3$.

La disolución de $CaCO_3$

$$CaCO_{3\,sólido} \longrightarrow Ca^{++} + CO_3^= \qquad [5.18]$$

origina el que en disolución aparezcan los iones calcio, que sólo precipita como $Ca(HSO_3)_2$, y carbonato, que se combina según las reacciones indicadas en las ecuaciones [5.14] y [5.15]. Dado que el ácido carbónico es muy débil la segunda disociación se encuentra muy desplazada a la izquierda, por lo cual se obtienen valores de alrededor de 10^{-10} para la molaridad de carbonato, M_{CT}, con pH próximos a 3,5 y disminuye con el pH; la primera disociación del ácido carbónico tampoco tiene prácticamente lugar, obteniéndose valores para HCO_3^- entre 0,0001 a 0,00001 para pH entre 4 y 3 respectivamente y disminuye con este. De todo ello se deduce que prácticamente todo el $CaCO_3$ disuelto, referido al ión carbonato, se encuentra como H_2CO_3, ya sea disuelto o como CO_2 desprendido.

Tabla 5.16.- Valores calculados de las principales variables en los experimentos de absorción de mezclas SO_2 y N_2 en suspensiones de $CaCO_3$ a 20 °C

CC 20-1

$t_{CC} = 99,72$ $(P_{SO2})' = 53,77$ $Q_{ST} = 1,336 \cdot 10^{-7}$

t	M_{ST}	M_{CC}	V_i	V_f	c_{AG}
0	0	0,0991	700,2	700,2	0,9980
15	0,0666	0,0672	700,2	701,7	0,9959
30	0,0949	0,0541	697,2	697,8	0,9940
60	0,1639	0,0255	693,2	694,5	0,9916
90	0,2185	0,0105	691,3	691,9	0,9894
120	0,3027	0	688,2	687,1	0,9897
150	0,3119	0	683,7	683,7	0,9913
180	0,3165	0	679,8	679,8	0,9906
210	0,3377	0	676,3	676,3	0,9956
240	0,3352	0	671,7	671,7	0,9953

CC 20-2

$t_{CC} = 71,59$ $(P_{SO2})' = 53,68$ $Q_{ST} = 1,299 \cdot 10^{-7}$

t	M_{ST}	M_{CC}	V_i	V_f	c_{AG}
0	0	0,0997	700,2	700,2	0,9980
15	0,0896	0,0558	700,2	702,3	0,9951
30	0,1205	0,0412	700,6	701,3	0,9928
45	0,1465	0,0278	695,6	696,3	0,9915
60	0,1808	0,0106	691,8	692,6	0,9900
120	0,2388	0	688,9	687,9	0,9898
180	0,3211	0	684,6	684,4	0,9944
240	0,3053	0	680,6	680,7	0,9911

UNIVERSIDAD DE GRANADA
17 JUL. 1997
COMISION DE DOCTORADO

Tabla 5.16.- (Continuación)

CC 20-3

$t_{CC} = 144,99$ $(P_{SO2})' = 26,69$ $Q_{ST} = 0,669 \cdot 10^{-7}$

t	M_{ST}	M_{CC}	V_i	V_f	c_{AG}
0	0	0,0991	700,2	700,2	0,9980
10	0,0555	0,0715	700,2	701,5	0,9962
20	0,0685	0,0650	697,3	697,6	0,9949
30	0,0921	0,0533	689,9	690,4	0,9940
60	0,1155	0,0417	688,7	689,2	0,9929
120	0,1727	0,0140	684,9	686,3	0,9907
180	0,2630	0,0000	683,4	682,5	0,9919
240	0,3034	0,0000	679,1	679,0	0,9950

CC 20-4

$t_{CC} = 271,41$ $(P_{SO2})' = 53,51$ $Q_{ST} = 1,414 \cdot 10^{-7}$

t	M_{ST}	M_{CC}	V_i	V_f	c_{AG}
0	0	0,2990	700,5	700,5	0,9975
10	0,0209	0,2885	700,5	701,0	0,9969
20	0,0490	0,2743	698,1	698,8	0,9957
30	0,0791	0,2592	695,5	696,2	0,9943
45	0,1085	0,2443	690,8	691,5	0,9929
60	0,1555	0,2208	688,2	689,3	0,9910
120	0,2758	0,1611	684,9	687,6	0,9865
150	0,3537	0,1224	681,8	683,5	0,9823
180	0,3687	0,1127	681,6	682,0	0,9806
210	0,4701	0,0638	679,1	681,3	0,9772

Tabla 5.16.- (Continuación)

CC 20-5

$t_{CC} = 499,56$ $(P_{SO2})' = 26,53$ $Q_{ST} = 0,768 \cdot 10^{-7}$

t	M_{ST}	M_{CC}	V_i	V_f	c_{AG}
0	0	0,2991	700,5	700,5	0,9975
15	0,0151	0,2914	700,5	700,8	0,9971
30	0,0305	0,2835	694,9	695,2	0,9963
45	0,0541	0,2714	693,2	693,7	0,9953
60	0,0672	0,2647	687,3	687,6	0,9946
90	0,1023	0,2471	685,5	686,3	0,9932
120	0,1437	0,2261	683,4	684,3	0,9914
180	0,2088	0,1930	678,6	680,2	0,9887

CC 20-6

$t_{CC} = 371,94$ $(P_{SO2})' = 54,04$ $Q_{ST} = 0,963 \cdot 10^{-7}$

t	M_{ST}	M_{CC}	V_i	V_f	c_{AG}
0	0	0,2990	700,5	700,5	0,9975
15	0,0388	0,2793	700,5	701,4	0,9963
30	0,0780	0,2595	698,8	699,7	0,9945
45	0,1095	0,2432	692,8	693,5	0,9929
60	0,1429	0,2267	690,0	690,8	0,9913
90	0,1818	0,2068	688,0	688,9	0,9896
120	0,2442	0,1750	678,8	680,3	0,9870
180	0,2922	0,1512	674,2	675,3	0,9846
210	0,3396	0,1259	670,2	671,4	0,9823

Tabla 5.16.- (Continuación)

CC 20-7

$t_{CC} = 468,96$ $(P_{SO2})' = 26,49$ $Q_{ST} = 0,809 \cdot 10^{-7}$

t	M_{ST}	M_{CC}	V_i	V_f	c_{AG}
0	0	0,2985	700,5	700,5	0,9975
15	0,0286	0,2839	700,5	701,2	0,9966
30	0,0506	0,2726	698,4	699,0	0,9955
45	0,0785	0,2584	696,0	696,6	0,9943
60	0,0918	0,2515	693,9	694,2	0,9934
120	0,1654	0,2143	689,3	691,1	0,9908
180	0,2314	0,1810	685,1	686,7	0,9877
315	0,3775	0,1095	683,0	686,3	0,9821
360	0,4619	0,0645	682,5	684,6	0,9773
390	0,5112	0,0406	680,9	682,0	0,9745

CC 20-8

$t_{CC} = 617,50$ $(P_{SO2})' = 54,25$ $Q_{ST} = 0,998 \cdot 10^{-7}$

t	M_{ST}	M_{CC}	V_i	V_f	c_{AG}
0	0	0,4982	700,6	700,6	0,9973
15	0,0356	0,4797	700,6	701,5	0,9962
30	0,0514	0,4715	695,8	696,2	0,9951
45	0,0924	0,4503	692,1	693,1	0,9936
60	0,1318	0,4299	689,0	689,9	0,9918
120	0,2007	0,3942	683,4	685,0	0,9890
180	0,3031	0,3414	682,3	684,6	0,9848
240	0,3773	0,3026	677,8	679,5	0,9810

Tabla 5.16.- (Continuación)

CC 20-9

$t_{CC} = 423,61$ $(P_{SO2})' = 53,45$ $Q_{ST} = 1,504 \cdot 10^{-7}$

t	M_{ST}	M_{CC}	V_i	V_f	c_{AG}
0	0	0,4985	700,6	700,6	0,9973
15	0,0298	0,4830	700,6	701,4	0,9964
30	0,0663	0,4641	695,5	696,3	0,9948
45	0,1097	0,4416	690,8	691,8	0,9928
60	0,1481	0,4217	686,0	686,9	0,9910
120	0,2689	0,3600	682,8	685,6	0,9866
180	0,3934	0,2967	679,4	682,2	0,9810
210	0,4978	0,2423	678,2	680,5	0,9762

CC 20-10

$t_{CC} = 626,78$ $(P_{SO2})' = 26,26$ $Q_{ST} = 1,001 \cdot 10^{-7}$

t	M_{ST}	M_{CC}	V_i	V_f	c_{AG}
0	0	0,4988	700,6	700,6	0,9973
15	0,0277	0,4843	700,6	701,3	0,9964
30	0,0462	0,4747	695,8	696,2	0,9954
45	0,0686	0,4632	692,5	693,1	0,9944
60	0,0995	0,4471	687,4	688,2	0,9931
120	0,1963	0,3973	682,0	684,2	0,9896
180	0,2919	0,3480	679,4	681,6	0,9852
240	0,3614	0,3118	674,4	676,0	0,9816

Tabla 5.16.- (Continuación)

CC 20-11

t_{CC} = 766,94 $(P_{SO2})'$ = 26,53 $Q_{ST} = 0{,}810 \cdot 10^{-7}$

t	M_{ST}	M_{CC}	V_i	V_f	c_{AG}
0	0	0,4988	700,6	700,6	0,9973
15	0,0128	0,4921	700,6	701,0	0,9969
30	0,0276	0,4844	695,2	695,5	0,9962
45	0,0698	0,4625	688,9	689,9	0,9947
60	0,0877	0,4530	682,9	683,3	0,9935
120	0,1818	0,4046	676,8	678,9	0,9902
180	0,2450	0,3717	669,9	671,3	0,9869
360	0,4409	0,2693	664,6	668,9	0,9800

Tabla 5.17.- Valores calculados de las principales variables en los experimentos de absorción de mezclas SO_2 y N_2 en suspensiones de $CaCO_3$ a 40 °C

CC 40-1

$t_{CC} = 215,65$ $(P_{SO2})' = 25,70$ $Q_{ST} = 0,582 \cdot 10^{-7}$

t	M_{ST}	M_{CC}	V_i	V_f	c_{AG}
0	0	0,0985	704,4	704,4	0,9920
10	0,0094	0,0938	704,4	704,6	0,9917
20	0,0207	0,0882	697,5	697,8	0,9912
30	0,0318	0,0827	692,0	692,3	0,9907
60	0,0608	0,0682	684,9	685,6	0,9895
90	0,0936	0,0517	674,1	674,9	0,9880
120	0,1176	0,0399	667,9	668,4	0,9868
150	0,1402	0,0288	664,8	665,3	0,9857
186	0,1683	0,0146	660,3	660,9	0,9844
210	0,1897	0,0046	655,7	656,1	0,9834

CC 40-2

$t_{CC} = 101,96$ $(P_{SO2})' = 51,16$ $Q_{ST} = 1,371 \cdot 10^{-7}$

t	M_{ST}	M_{CC}	V_i	V_f	c_{AG}
0	0	0,0961	704,4	704,4	0,9920
10	0,0222	0,0852	704,4	704,9	0,9913
30	0,0681	0,0627	697,4	698,5	0,9895
60	0,1374	0,0298	693,8	695,4	0,9866
90	0,1892	0,0155	689,0	689,6	0,9844
120	0,2143	0	684,9	684,2	0,9788
150	0,2284	0	679,3	679,2	0,9800
180	0,2247	0	673,2	673,2	0,9792
210	0,2317	0	667,5	667,5	0,9838

Tablá 5.17.- (Continuación)

CC 40-3

$t_{CC} = 97,21$ $(P_{SO2})' = 50,94$ $Q_{ST} = 1,265 \cdot 10^{-7}$

t	M_{ST}	M_{CC}	V_i	V_f	c_{AG}
0	0	0,0966	704,4	704,4	0,9920
15	0,0290	0,0821	704,4	705,1	0,9911
30	0,0704	0,0616	697,5	698,5	0,9893
45	0,0988	0,0475	693,1	693,8	0,9877
60	0,1168	0,0387	689,9	690,3	0,9867
120	0,2656	0	686,4	686,7	0,9872
180	0,1900	0	683,1	683,3	0,9807

CC 40-4

$t_{CC} = 267,92$ $(P_{SO2})' = 50,57$ $Q_{ST} = 1,395 \cdot 10^{-7}$

t	M_{ST}	M_{CC}	V_i	V_f	c_{AG}
0	0	0,2941	704,7	704,7	0,9916
15	0,0339	0,2768	704,7	705,5	0,9905
30	0,0780	0,2543	702,9	704,0	0,9886
45	0,1147	0,2356	698,0	698,8	0,9868
60	0,1428	0,2214	694,9	695,5	0,9854
90	0,2037	0,1907	693,5	694,9	0,9831
120	0,2529	0,1653	692,7	693,9	0,9807
150	0,3310	0,1257	691,7	693,6	0,9775
180	0,3922	0,0935	691,1	692,6	0,9745
210	0,4563	0,0621	689,8	691,2	0,9716

Tabla 5.17.- (Continuación)

CC 40-5

$t_{CC} = 277,13$ $(P_{SO2})' = 50,44$ $Q_{ST} = 1,422 \cdot 10^{-7}$

t	M_{ST}	M_{CC}	V_i	V_f	c_{AG}
0	0	0,2955	704,7	704,7	0,9916
15	0,0166	0,2869	704,7	705,1	0,9911
30	0,0551	0,2673	701,1	702,0	0,9896
45	0,0914	0,2489	698,2	699,1	0,9879
60	0,1271	0,2307	695,4	696,2	0,9862
120	0,2118	0,1880	692,0	694,0	0,9830
180	0,3850	0,0995	689,8	693,9	0,9764
240	0,5087	0,0387	690,3	693,1	0,9700
300	0,5728	0,0093	688,8	690,1	0,9664
360	0,6153	0	687,4	683,5	0,9660

CC 40-6

$t_{CC} = 234,95$ $(P_{SO2})' = 25,64$ $Q_{ST} = 0,508 \cdot 10^{-7}$

t	M_{ST}	M_{CC}	V_i	V_f	c_{AG}
0	0	0,0993	704,4	704,4	0,9920
15	0,0143	0,0921	704,4	704,7	0,9915
30	0,0380	0,0801	700,5	701,1	0,9906
45	0,0523	0,0728	696,1	696,5	0,9897
60	0,0695	0,0641	691,5	691,9	0,9890
120	0,1159	0,0407	689,3	690,4	0,9872
180	0,1520	0,0225	686,2	687,0	0,9853
240	0,1982	0,0002	683,4	684,4	0,9833

Tabla 5.17.- (Continuación)

CC 40-7

$t_{CC} = 507,35$ $(P_{SO2})' = 25,24$ $Q_{ST} = 0,771 \cdot 10^{-7}$

t	M_{ST}	M_{CC}	V_i	V_f	c_{AG}
0	0	0,2963	704,7	704,7	0,9916
15	0,0177	0,2871	704,7	705,1	0,9910
30	0,0247	0,2835	697,5	697,6	0,9905
45	0,0278	0,2820	692,3	692,4	0,9904
60	0,0578	0,2667	689,3	690,0	0,9893
120	0,1002	0,2452	687,0	688,0	0,9875
180	0,2031	0,1927	686,2	688,6	0,9836
330	0,3620	0,1114	684,3	688,0	0,9771
390	0,4516	0,0641	682,7	684,9	0,9719

CC 40-8

$t_{CC} = 179,36$ $(P_{SO2})' = 25,24$ $Q_{ST} = 0,715 \cdot 10^{-7}$

t	M_{ST}	M_{CC}	V_i	V_f	c_{AG}
0	0	0,0990	704,4	704,4	0,9920
15	0,0122	0,0929	704,4	704,7	0,9916
30	0,0409	0,0785	695,2	695,9	0,9905
45	0,0635	0,0673	689,8	690,4	0,9893
60	0,0738	0,0621	685,3	685,6	0,9886
120	0,1512	0,0240	680,5	682,3	0,9860
180	0,1951	0,0052	676,8	677,7	0,9835
360	0,2169	0,0026	672,4	672,5	0,9826
420	0,2319	0	662,5	661,2	0,9829

Tabla 5.17.- (Continuación)

CC 40-9

$t_{CC} = 567,86$ $(P_{SO2})' = 25,41$ $Q_{ST} = 0,663 \cdot 10^{-7}$

t	M_{ST}	M_{CC}	V_i	V_f	c_{AG}
0	0	0,2966	704,7	704,7	0,9916
15	0,0087	0,2921	704,7	704,9	0,9913
30	0,0298	0,2813	699,1	699,6	0,9905
45	0,0454	0,2733	692,3	692,6	0,9897
60	0,0635	0,2640	688,9	689,4	0,9889
120	0,1294	0,2304	683,8	685,4	0,9865
180	0,1723	0,2082	680,0	681,0	0,9842
210	0,2154	0,1854	676,0	677,1	0,9821

CC 40-10

$t_{CC} = 401,06$ $(P_{SO2})' = 50,37$ $Q_{ST} = 1,563 \cdot 10^{-7}$

t	M_{ST}	M_{CC}	V_i	V_f	c_{AG}
0	0	0,4955	704,8	704,8	0,9914
15	0,0403	0,4744	704,8	705,8	0,9901
30	0,0447	0,4720	701,9	702,0	0,9894
45	0,1123	0,4372	697,5	699,1	0,9872
60	0,1350	0,4252	693,3	693,9	0,9855
120	0,2899	0,3446	687,4	691,0	0,9803
180	0,4168	0,2771	685,1	688,2	0,9740
360	0,4900	0,2387	682,8	684,5	0,9698

Tabla 5.17.- (Continuación)

CC 40-11

$t_{CC} = 493,06$ $(P_{SO2})' = 50,85$ $Q_{ST} = 1,238 \cdot 10^{-7}$

t	M_{ST}	M_{CC}	V_i	V_f	c_{AG}
0	0	0,4955	704,8	704,8	0,9914
15	0,0235	0,4831	704,8	705,4	0,9907
30	0,0604	0,4638	699,5	700,4	0,9891
45	0,0993	0,4435	695,6	696,6	0,9874
60	0,1327	0,4263	690,2	690,9	0,9857
120	0,2866	0,3465	683,7	687,3	0,9804
180	0,3771	0,2974	679,0	681,2	0,9753
240	0,4288	0,2694	676,8	678,1	0,9723

ST-CC 40-12

$t_{CC} = 837,72$ $(P_{SO2})' = 25,09$ $Q_{ST} = 0,741 \cdot 10^{-7}$

t	M_{ST}	M_{CC}	V_i	V_f	c_{AG}
0	0	0,4953	704,8	704,8	0,9914
15	0,0207	0,4845	704,8	705,3	0,9907
30	0,0323	0,4784	696,2	696,5	0,9901
45	0,0653	0,4613	692,5	693,3	0,9889
60	0,0821	0,4524	681,8	682,2	0,9878
120	0,1330	0,4259	675,3	676,4	0,9860
315	0,3632	0,3064	672,1	677,2	0,9782

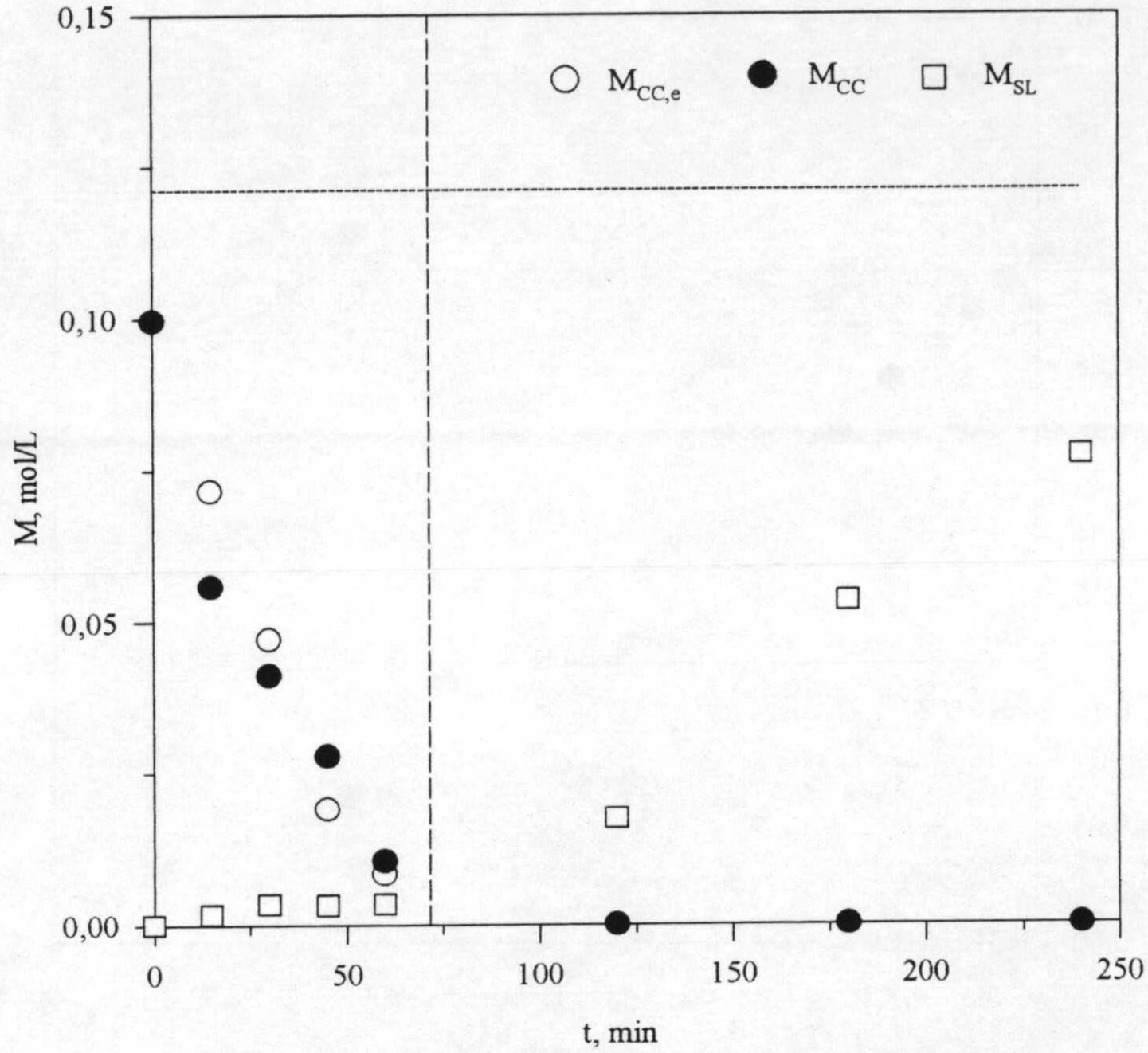


Figura 5.6.- Representación de la molaridad de $CaCO_3$ experimental y calculada y la de SO_2 libre frente al tiempo para el experimento CC 20-2

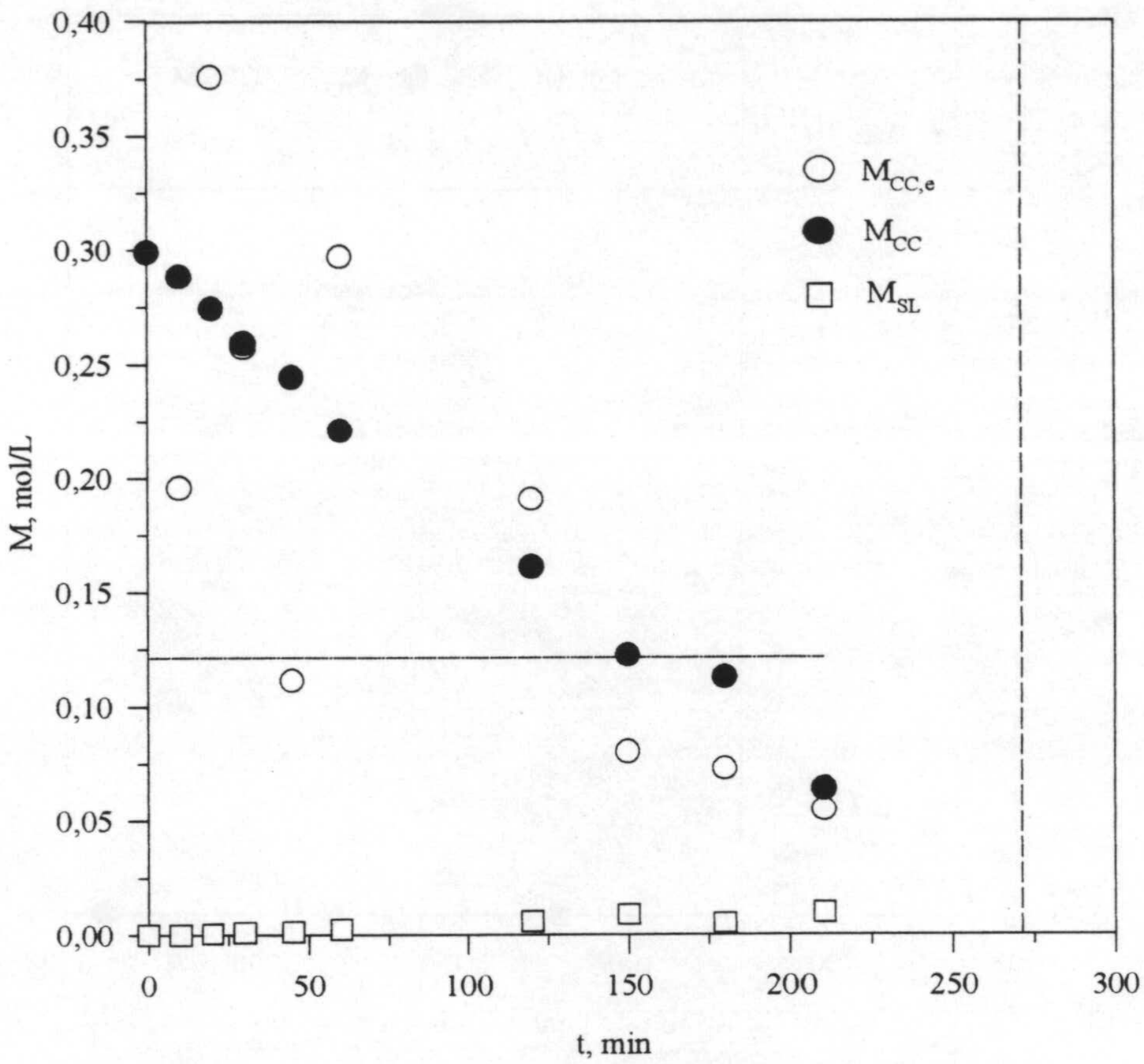


Figura 5.7.- Representación de la molaridad de $CaCO_3$ experimental y calculada y la de SO_2 libre frente al tiempo para el experimento CC 20-4

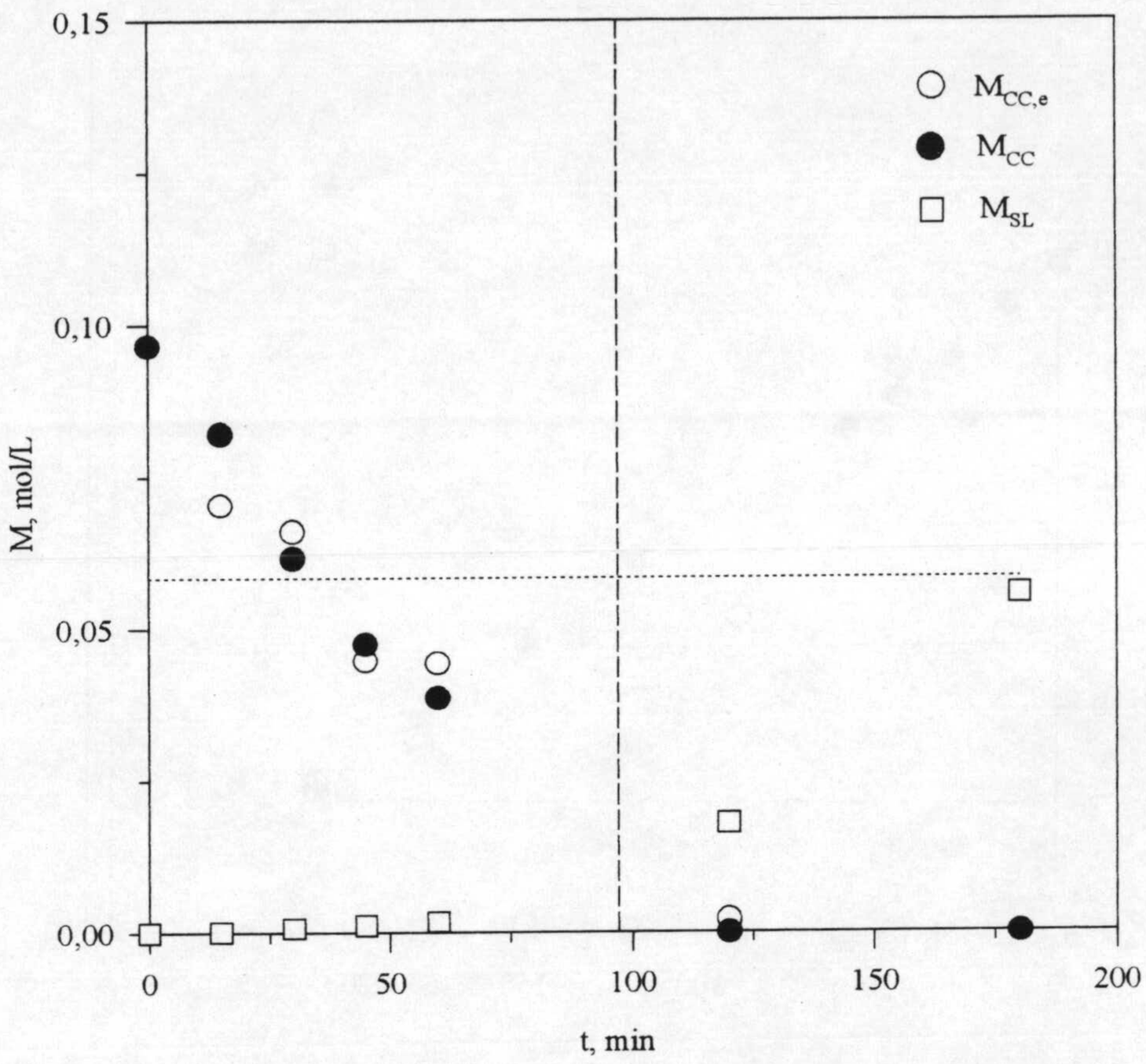


Figura 5.8.- Representación de la molaridad de $CaCO_3$ experimental y calculada y la de SO_2 libre frente al tiempo para el experimento CC 40-3

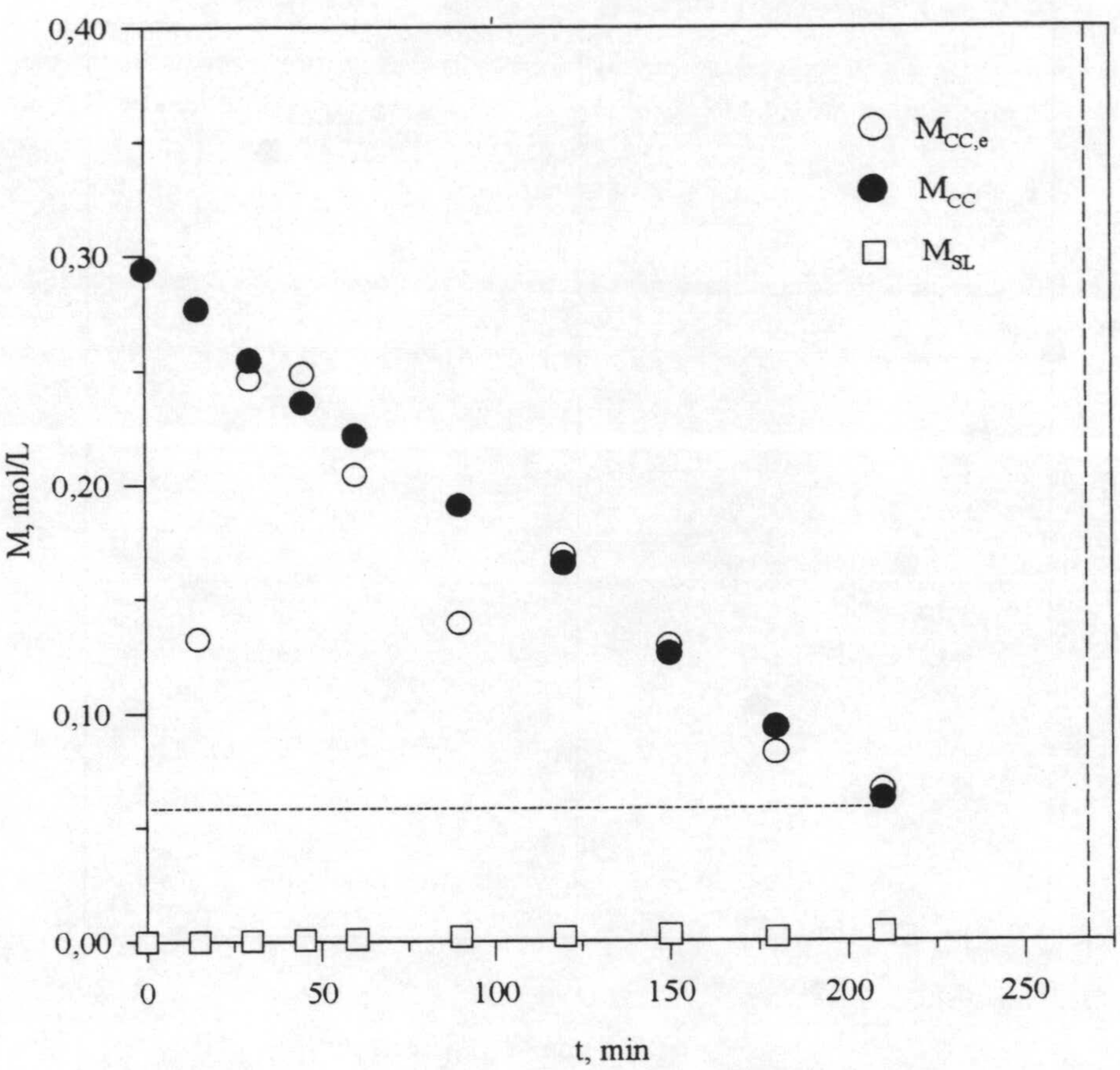


Figura 5.9.- Representación de la molaridad de $CaCO_3$ experimental y calculada y la de SO_2 libre frente al tiempo para el experimento CC 40-4

5.4.- DENSIDAD DE FLUJO DE SO_2 A TRAVÉS DE LA INTERFASE

En la absorción de mezclas SO_2 y N_2 en suspensiones de $CaCO_3$ hay que considerar los procesos de transporte del SO_2 del seno de la fase gaseosa a la interfase y de esta al seno de la fase líquida en la que reacciona con el agua para liberar iones hidrógeno y el anión correspondiente a la disociación considerada. Debido a la presencia de $CaCO_3$ sólido, con la solubilidad que le corresponda, los iones liberados por el SO_2 se combinan, los protones, con los carbonatos para dar ácido carbónico, y los iones bisulfito para dar bisulfito cálcico ; ello motiva que la reacción del SO_2 con el agua se encuentre desplazada a la derecha y por tanto favorezca la absorción de SO_2 al desaparecer de la disolución en forma de $Ca(HSO_3)_{2,\,sólido}$, por una parte y por otra se incremente la solubilidad debido a la desorción de CO_2. Las diferentes reacciones que tienen lugar son:

$$(SO_\theta)_{\varepsilon\Upsilon,} + H_\theta O \longrightarrow H_\theta SO_I \longleftrightarrow HSO_I^- + H^+ \qquad [5.19]$$

$$HSO_I^- \longleftrightarrow SO_I^{=} + H^+ \qquad [5.20]$$

$$(CaCO_I)_{,\delta\varphi\times\upsilon\omega} \longrightarrow Ca^{++} + CO_I^{=} \qquad [5.21]$$

$$CO_I^{=} + H^+ \longleftrightarrow HCO_I^- \qquad [5.22]$$

$$HCO_I^- + H^+ \longleftrightarrow H_\theta CO_I \qquad [5.23]$$

$$Ca^{++} + 2\,HSO_I^- \longrightarrow (\,Ca(HSO_I)_\theta\,)_{,\delta\varphi\times\upsilon\omega} \qquad [5.24]$$

$$H_\theta CO_I \xrightarrow{H^+} (CO_\theta)_{\varepsilon\Upsilon,} + H_\theta O \qquad [5.25]$$

Desde el punto de vista cinético, es un proceso complejo en el caso de que no exista una etapa controlante de la cinética global.

En el contactor utilizado, discontinuo para la fase líquida y continuo respecto de la gaseosa, se verifica que la acumulación de SO_2 en la suspensión, $\left(\frac{d n_{\Omega\omega}}{d t}\right)$, en las formas correspondientes a las ecuaciones [5.19], [5.20] y [5.24], que debe ser igual al caudal de SO_2 que atraviesa la interfase, producto de la densidad de flujo, N_{ST}, por la superficie interfacial, A.

$$\frac{d n_{\Omega\omega}}{d t} = N_{\Omega\omega} \cdot A \qquad [5.26]$$

Dada la forma cilíndrica del reactor y que el volumen de fase líquida no cambia de forma importante, es posible admitir que en el transcurso de un experimento el área interfacial gas-líquido no se modifica apreciablemente ni tampoco el grado de agitación de ambas fases que podría afectar al coeficiente de transferencia de materia que se defina.

Para evaluar el número de moles de SO_2 total absorbidos durante un intervalo de tiempo j entre dos tomas de muestras, definido como el tiempo transcurrido desde el instante siguiente a la toma j-1 hasta el inmediato anterior a la toma j, puede emplearse la diferencia de molaridad, obtenida a partir de la molalidad mediante la ecuación [A2.31], multiplicada por el valor medio de volumen de fase líquida que corresponde a ese intervalo:

$$n_{\Omega\omega} = (M_{\Omega\omega} - M_{\Omega\omega}) V_{r\omega} \qquad [5.27]$$

Derivando la ecuación [5.27] y sustituyéndola en la ecuación [5.26] puede obtenerse la densidad de flujo de SO_2 que atraviesa la interfase:

$$N_{\Omega\omega} = \frac{1}{A} \cdot \frac{d n_{\Omega\omega}}{d t} = \frac{1}{A} \cdot \frac{V_r (d M_{\Omega\omega})}{d t} \qquad [5.28]$$

constante para cada uno de los experimentos realizados. Integrando la ecuación [5.28] para un intervalo genérico j se obtiene:

$$M_{\Omega\omega} - M_{\Omega\omega} = (N_{\Omega\omega} \cdot A) \frac{t_\omega - t_\omega}{V_{r\omega}} \qquad [5.29]$$

que aplicada al caso de la primera toma de muestra, j=1, resulta:

$$M_{\Omega\omega} = (N_{\Omega\omega} \cdot A) \frac{t_\theta - 0}{V_{r\theta}} \qquad [5.30]$$

y aplicada a la segunda toma de muestra determina:

$$M_{\Omega\omega} - M_{\Omega\omega} = (N_{\Omega\omega} \cdot A) \frac{t_\theta - t_\theta}{V_{r\theta}} \qquad [5.31]$$

Sustituyendo la ecuación [5.30] en la [5.31] se deduce:

$$M_{\Omega\omega} = (N_{\Omega\omega} \cdot A) \left[\frac{t_\theta - t_\theta}{V_{r\theta}} + \frac{t_\theta - 0}{V_{r\theta}} \right] \qquad [5.32]$$

y generalizando al caso de varias tomas de muestra para análisis se obtiene:

$$M_{\Omega\omega} = (N_{\Omega\omega} \cdot A) \sum_{\theta}^{n_{CC}} \frac{\Delta t_\omega}{V_\omega} \qquad [5.33]$$

donde n_{CC} indica la toma de muestra previa a la disolución total del $CaCO_3$ sólido o bien, caso que no se disuelva en el tiempo de experimentación, el número total de tomas de muestra y Δt_j el intervalo de tiempo j ($\Delta t_j = t_j - t_{j-1}$). La ecuación [5.33] ha sido empleada para determinar el producto ($N_{ST} \cdot A$) para todos los experimentos de absorción de SO_2 en suspensiones de $CaCO_3$, Figuras [5.10] a [5.17].

Las figuras [5.10] a [5.17] se han organizado, con el único objeto de que en todas ellas los resultados experimentales se superpongan lo mínimo posible, de la siguiente forma:

Figura	Experimentos		
Figura 5.10	CC 20-1	CC 20-3	CC 20-5
Figura 5.11	CC 20-2	CC 20-4	CC 20-7
Figura 5.12	CC 20-6	CC 20-8	CC 20-11
Figura 5.13	CC 20-9	CC 20-10	
Figura 5.14	CC 40-1	CC 40-2	CC 40-4
Figura 5.15	CC 40-3	CC 40-6	CC 40-8
Figura 5.16	CC 40-5	CC 40-7	CC 40-9
Figura 5.17	CC 40-10	CC 40-11	CC 40-12

En todas estas figuras se incluyen los valores experimentales, símbolos, y los calculados aplicando las ecuaciones obtenidas tras la correlación de los datos experimentales, linea continua. Se puede observar el aceptable grado de ajuste que se obtiene en todos los casos, lo que viene a confirmar que la densidad de flujo se mantiene constante durante el tiempo de experimentación.

En las Tablas 5.18 y 5.19, construidas para las temperaturas de operación de 20 y 40 °C respectivamente, se incluye, junto con las condiciones de operación de cada experimento, la densidad de flujo de SO_2, N_{ST}, obtenida de multiplicar el producto ($N_{ST} \cdot A$), Figuras 5.10 a 5.17, por el área interfacial, A = 67,703 cm^2, determinada experimentalmente como se indica en el Apartado 3.2.2.

Tabla 5.18.- Condiciones de operación y densidad de flujo de SO_2 a través de la interfase a 20 °C

Experimento	X_{SO2}	mol/kg m_{CC0}	mm Hg $(P_{SO2})'$	µm d_p	mol/s/m^2 $N_{ST}\cdot 10^3$
CC 20-1	0,08	0,0993	53,77	25-30	3,513
CC 20-2	0,08	0,0999	53,68	<25	3,423
CC 20-3	0,04	0,0993	26,69	25-30	1,747
CC 20-4	0,08	0,2997	53,51	25-30	3,638
CC 20-5	0,04	0,2998	26,53	25-30	1,996
CC 20-6	0,08	0,2997	54,04	<25	2,468
CC 20-7	0,04	0,2992	26,49	<25	2,080
CC 20-8	0,08	0,4996	54,25	25-30	2,569
CC 20-9	0,08	0,4998	53,45	<25	3,854
CC 20-10	0,04	0,5002	26,26	25-30	2,572
CC 20-11	0,04	0,5001	26,53	<25	2,047

Tabla 5.19.- Condiciones de operación y densidad de flujo de SO_2 a través de la interfase a 40 °C

Experimento	X_{SO2}	mol/kg m_{CC0}	mm Hg $(P_{SO2})'$	µm d_p	mol/s/m^2 $N_{ST}\cdot 10^3$
CC 40-1	0,04	0,0993	25,70	30-37	1,475
CC 40-2	0,08	0,0969	51,16	25-30	3,591
CC 40-3	0,08	0,0974	50,94	<25	3,322
CC 40-4	0,08	0,2966	50,57	<25	3,607
CC 40-5	0,08	0,2980	50,44	25-30	3,674
CC 40-6	0,04	0,1001	25,64	25-30	1,320
CC 40-7	0,04	0,2988	25,24	25-30	1,978
CC 40-8	0,04	0,0998	25,24	<25	1,839
CC 40-9	0,04	0,2991	25,41	<25	1,711
CC 40-10	0,08	0,4998	50,37	25-30	4,031
CC 40-11	0,08	0,4997	50,85	<25	3,156
CC 40-12	0,04	0,4996	25,09	25-30	1,882

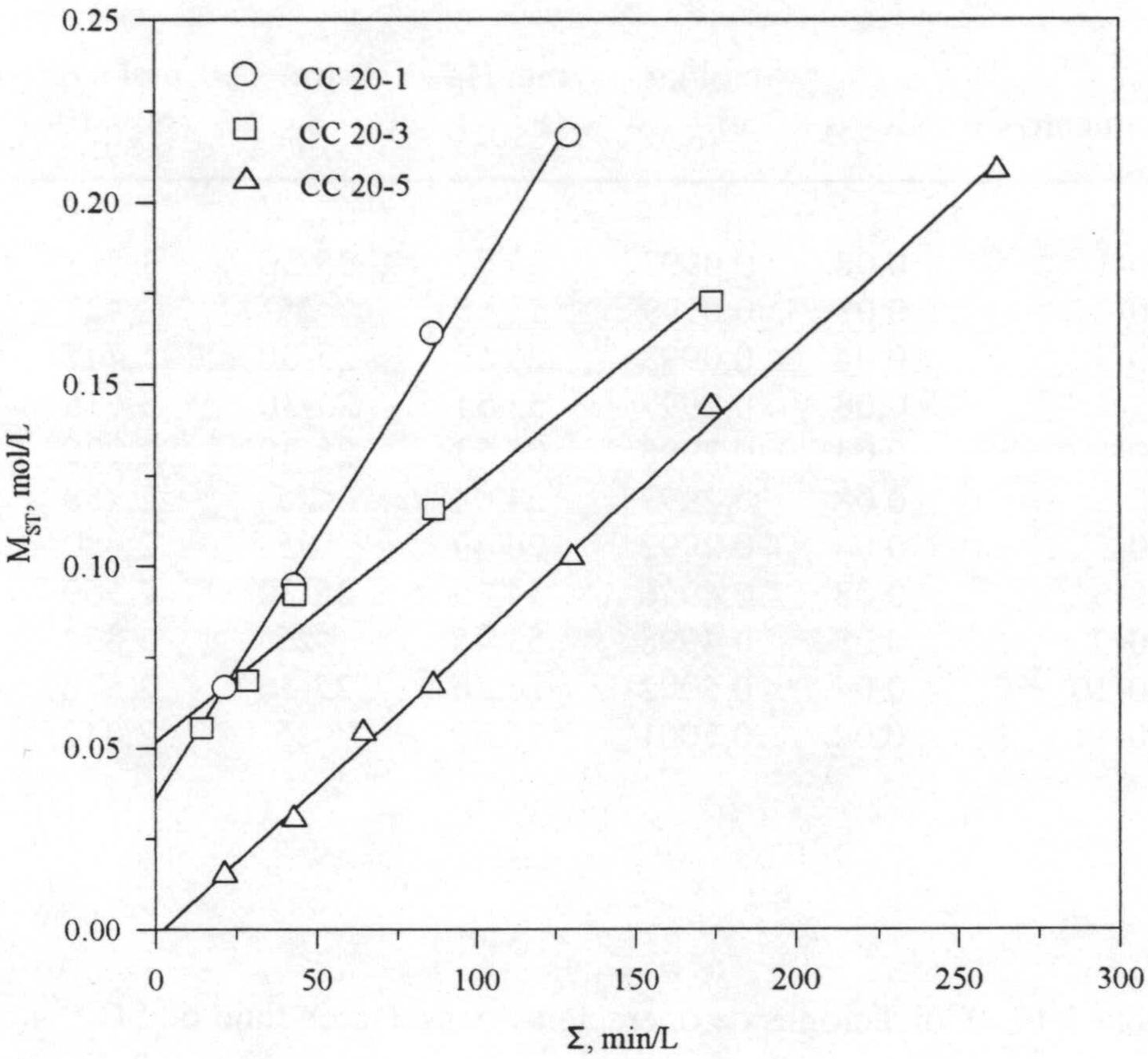


Figura 5.10.- Representación de la molaridad de SO_2 total frente al sumatorio de la relación intervalo de tiempo y volumen medio

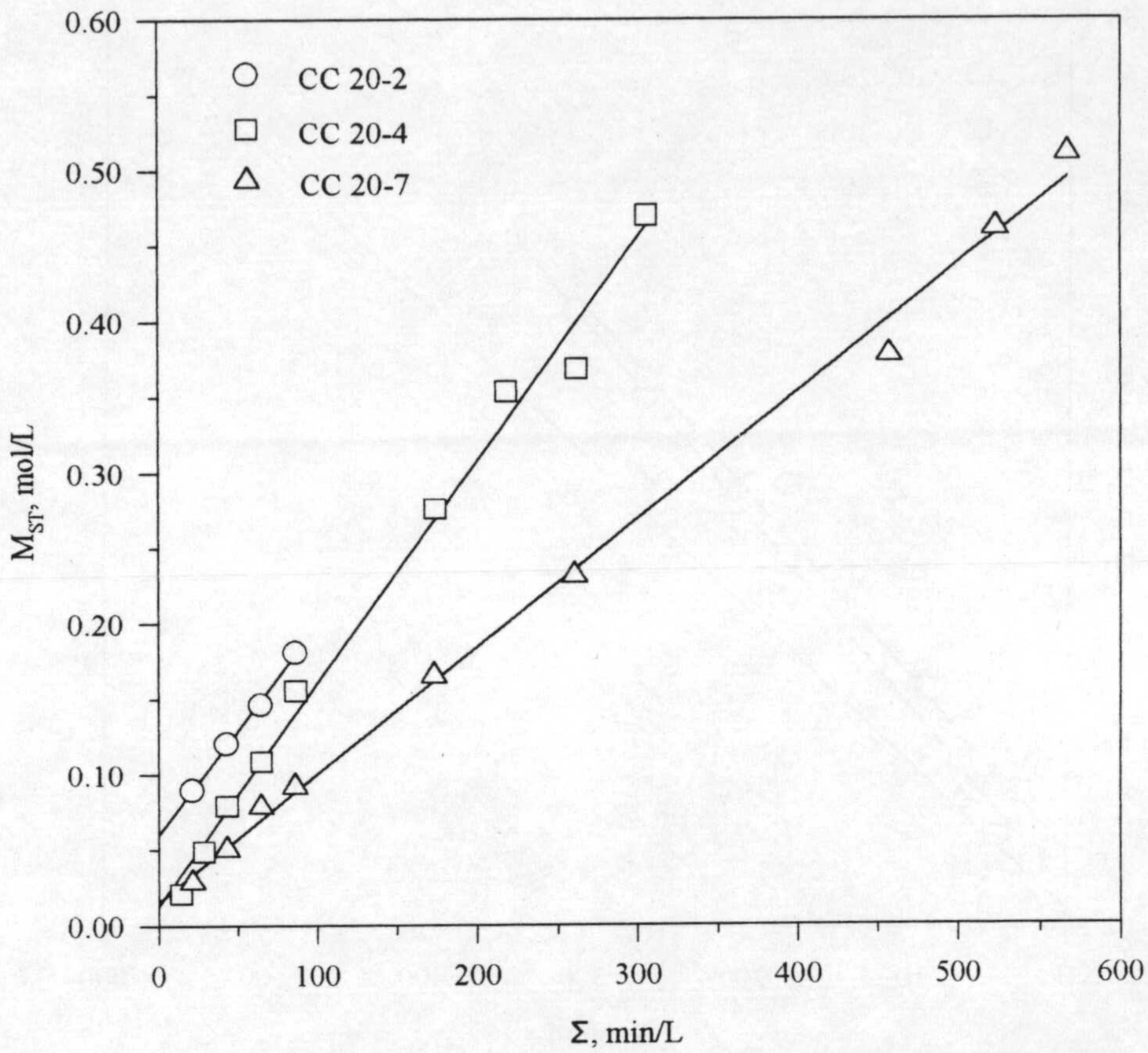


Figura 5.11.- Representación de la molaridad de SO_2 total frente al sumatorio de la relación intervalo de tiempo y volumen medio

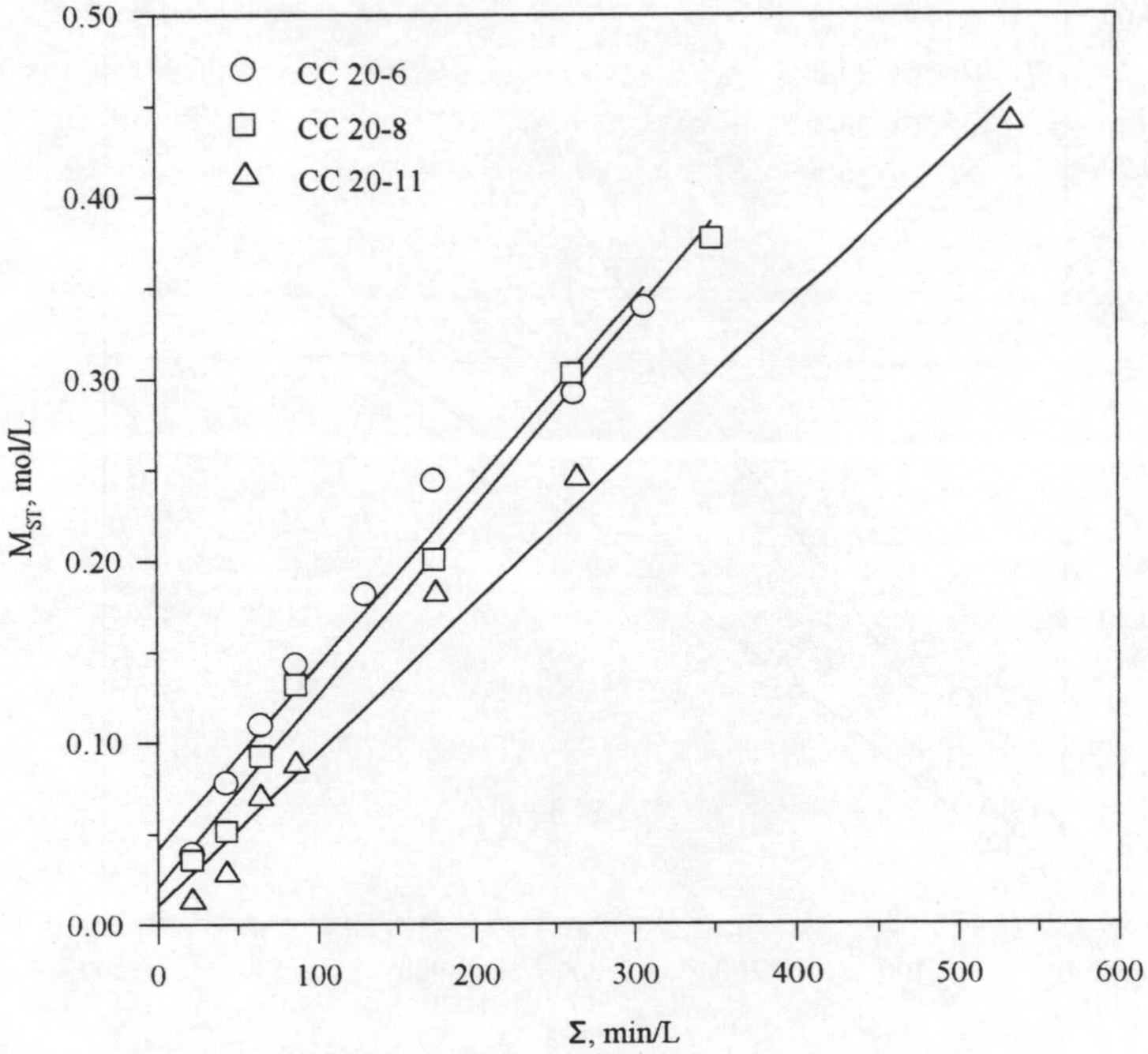


Figura 5.12.- Representación de la molaridad de SO_2 total frente al sumatorio de la relación intervalo de tiempo y volumen medio

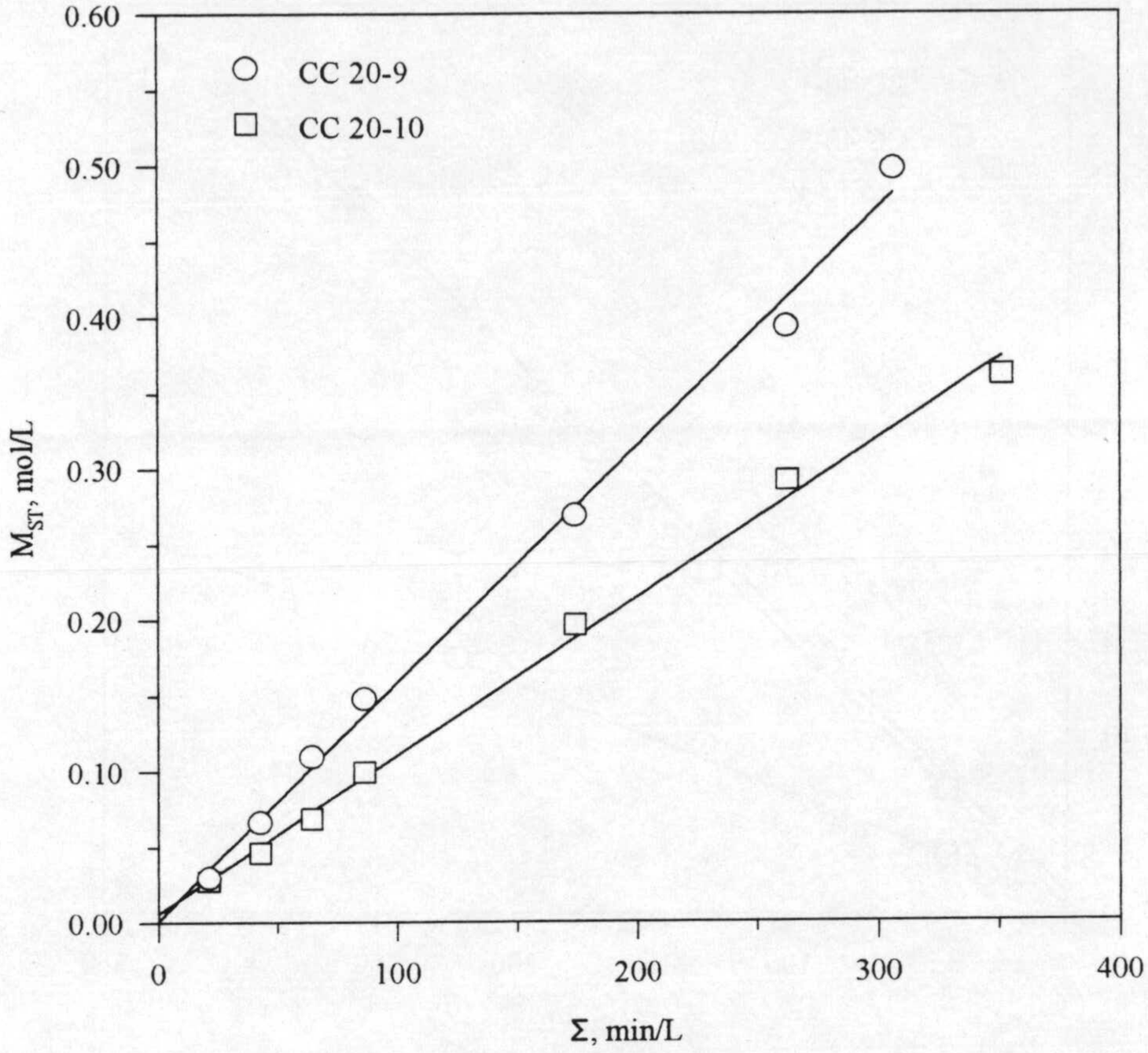


Figura 5.13.- Representación de la molaridad de SO_2 total frente al sumatorio de la relación de tiempo y volumen medio

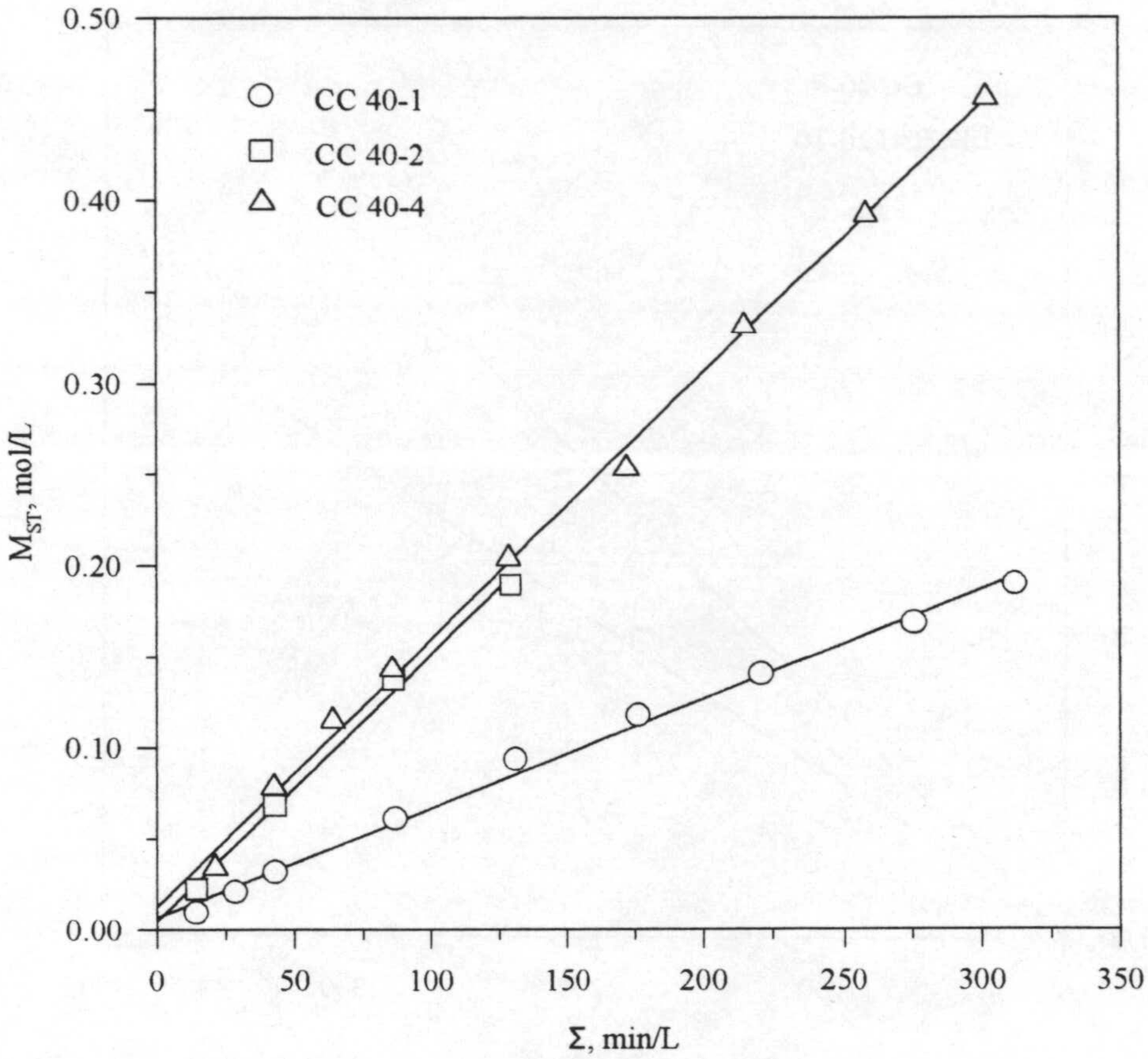


Figura 5.14.- Representación de la molaridad de SO_2 total frente al sumatorio de la relación de tiempo y volumen medio

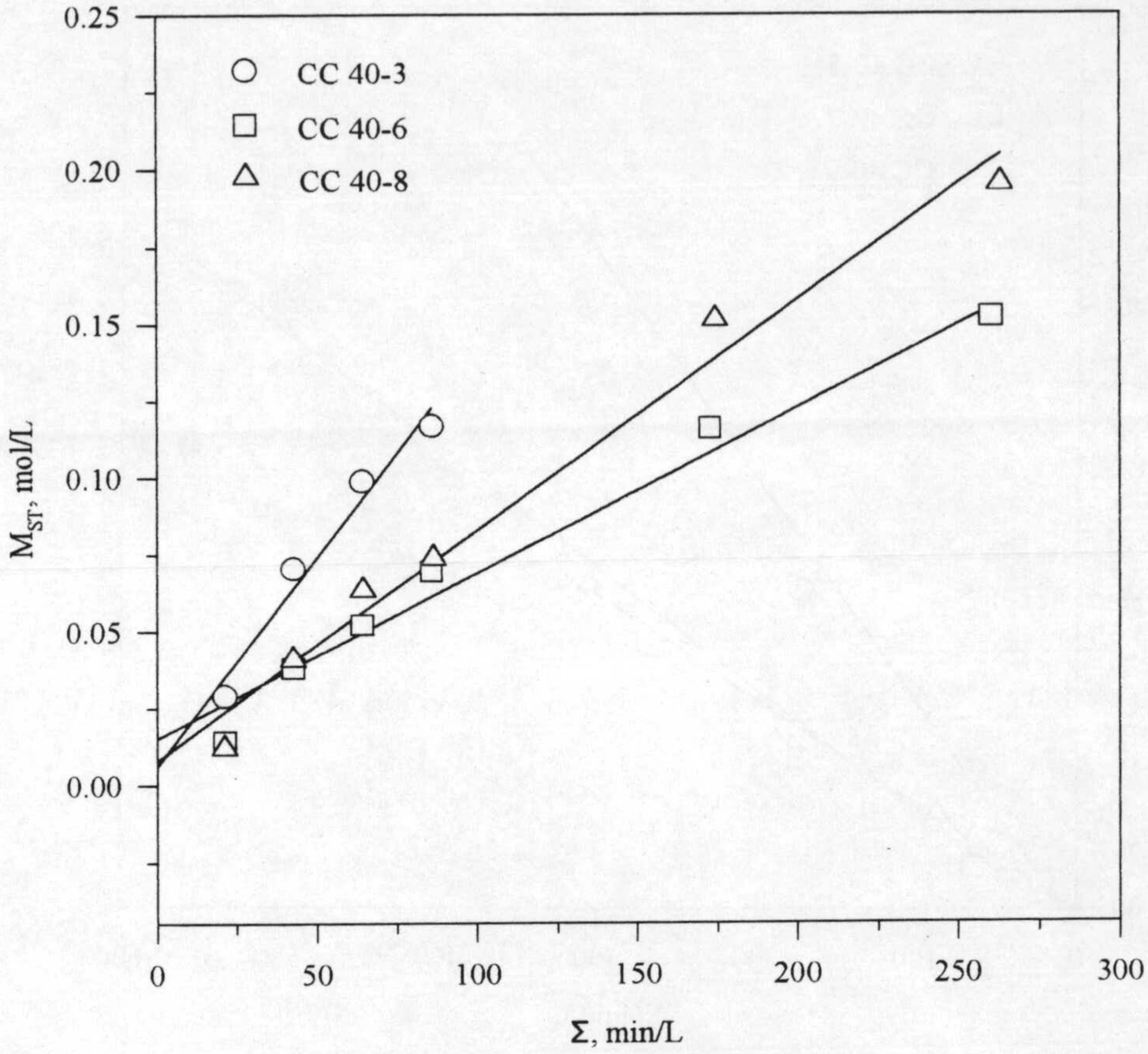
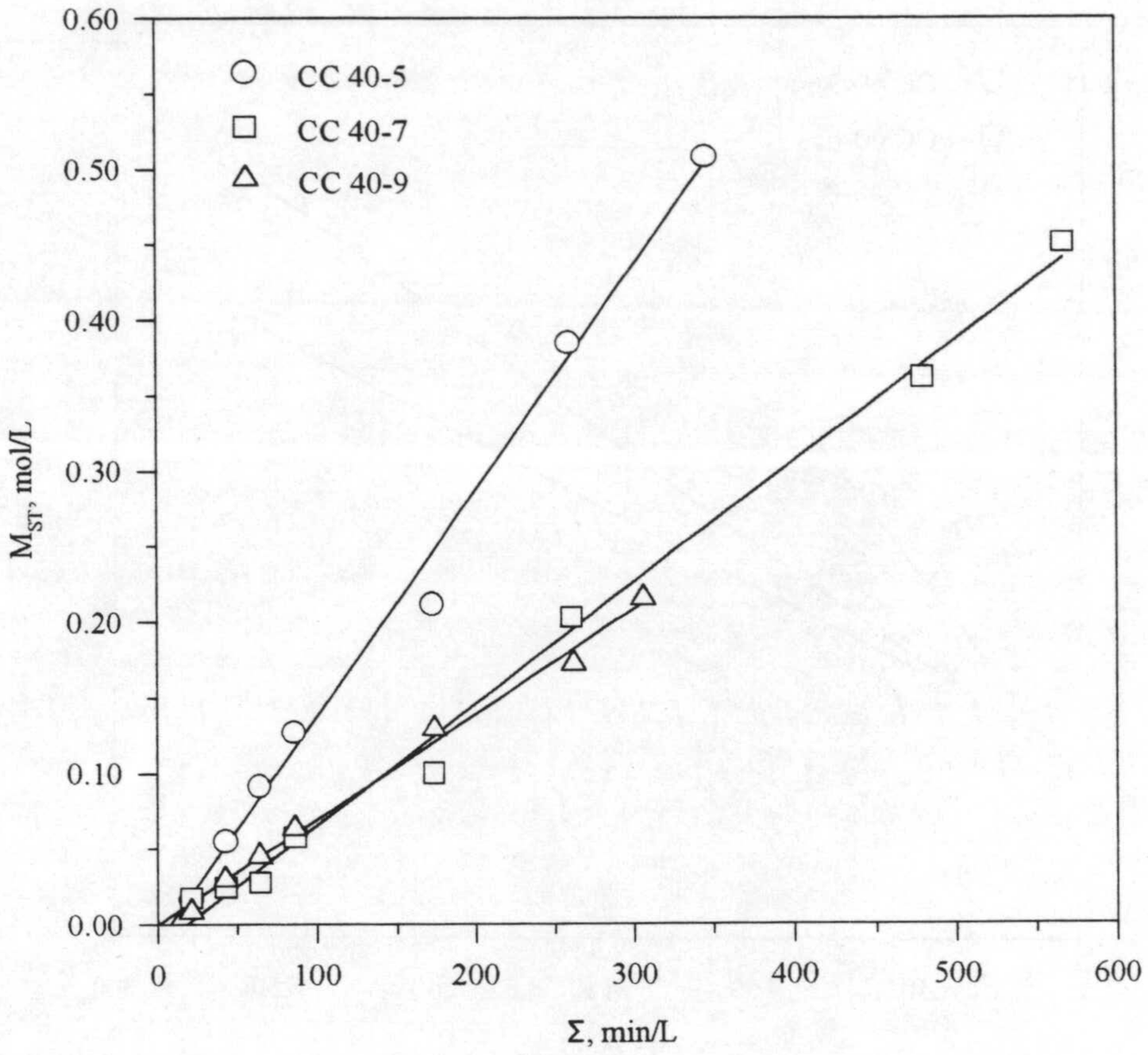


Figura 5.15.- Representación de la molaridad de SO_2 total frente al sumatorio de la relación intervalo de tiempo y volumen medio



Fifura 5.16.- Representación de la molaridad de SO_2 total frente al sumatorio de la relación intervalo de tiempo y volumen medio

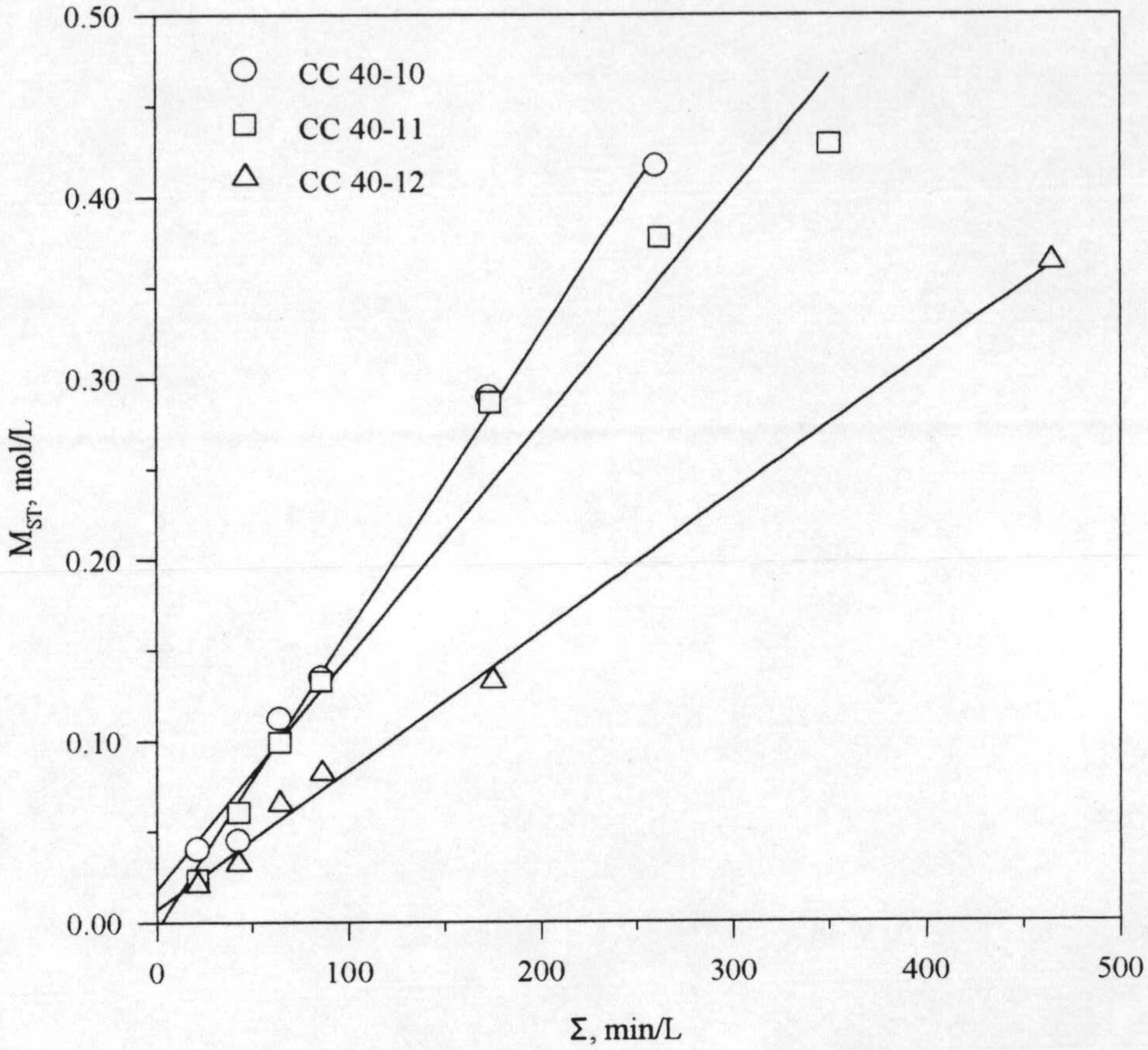


Figura 5.17.- Representación de la molaridad de SO_2 total frente al sumatorio de la relación de tiempo y volumen medio

5.5.- INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES SOBRE LA DENSIDAD DE FLUJO DE SO_2 A TRAVÉS DE LA INTERFASE

Como se observa en las Tablas 5.18 y 5.19 las condiciones de operación sobre las que se ha actuado entre experimentos, con el objetivo de acercarlas a la realidad de un proceso de desulfuración, han sido:

a) La temperatura, T: se han escogido los valores de 20 y 40 °C para estudiar el posible efecto que sobre la velocidad de absorción tiene esta variable.

b) El porcentaje de SO_2 en la fase gaseosa, X_{SO2}: prácticamente igual a la fracción molar debido a los valores muy similares de presión y temperatura obtenidos en las boquillas de medida del caudal individual de cada gas, SO_2 y N_2. Este valor no es utilizable debido a que la proporcionalidad del número de moles de ambos gases solo se mantiene hasta al momento de entrada al reactor donde debido a la absorción de uno solo de los gases, el SO_2, la relación se modifica, tal como se indica en el Apartado 3.8.2, donde se plantea la determinación de la fracción molar de dióxido de azufre en la fase gaseosa en el interior del reactor y por ende conocida la presión de vapor, en este caso al no poder estimarse se considera igual a la del agua a la temperatura de operación, la presión parcial real de operación, $(P_{SO2})'$.

c) El tanto por ciento, en peso, de $CaCO_3$ en suspensión acuosa que al mezclarlo, en masa determinada por pesada, en un volumen fijo de agua, de densidad la que corresponde a la temperatura ambiente, permite determinar con sólo hacer uso del peso molecular la molalidad inicial de la suspensión a emplear en cada experimento, m_{CC0}.

d) El diámetro de partícula de $CaCO_3$ en suspensión, d_p: Por tamizado de una mezcla de solidos se ha podido seleccionar los rangos de tamaños indicados en las Tablas 5.18 y 5.19.

Mientras que en todos los casos se ha empleado un caudal total de fase gas de 1000 cm^3/min, velocidad de agitación de ambas fases en el reactor de 400 rpm y volumen inicial de agua de 700 cm^3.

Para analizar la influencia de las variables indicadas se ha utilizado el cociente entre la densidad de flujo de SO_2 y su presión parcial en la fase gaseosa:

$$(N_{ST})' = \frac{N_{ST}}{(P_{SO2})'} \quad ; \quad \frac{mol}{s\,m^2\,(mm\ Hg)} \qquad [5.34]$$

ecuación con la que se han obtenido los valores tabulados en las Tablas 5.20 y 5.21.

En las Figuras 5.18 y 5.19 se observa que a las dos temperaturas de operación ensayadas el cociente entre la densidad de flujo de SO_2 a través de la interfase y su presión parcial, $(N_{ST})'$, es independiente de la composición inicial de $CaCO_3$ en suspensión y del tamaño de partícula, aunque en el estudio realizado, por granulometría, de las fracciones de tamaños que constituyen la masa total de partículas en los diferentes rangos estudiados ha puesto de manifiesto que fundamentalmente todos los rangos están constituidos en casi un 80% por partículas menores de 25 micras. Esto indica que aunque se han modificado los tamaños de partícula, en la práctica no consiguió una variación significativa en dicha variable.

Constatado el hecho de que la composición inicial de carbonato cálcico no afecta a la absorción se ha determinado el valor medio del cociente entre la densidad de flujo de SO_2 y su presión parcial para cada una de las temperaturas ensayadas obteniéndose los valores siguientes:

T, °C	$(N_{ST})'$, mol/s/m^2/(mm Hg)
20	$6{,}877 \cdot 10^{-5}$
40	$6{,}868 \cdot 10^{-5}$

observándose que las medias son prácticamente iguales, lo que viene a indicar que la temperatura de operación tampoco influye significativamente sobre la densidad de flujo, obteniéndose un valor medio de $6{,}87 \cdot 10^{-5}$ mol/s/m^2/(mm Hg).

En la Figura 5.20 se representa la densidad de flujo de SO_2 frente a la presión parcial pudiendo constatarse el incremento del flujo con el aumento de la presión y, dado que se han representado ambas series de temperaturas con símbolos diferentes, que la temperatura no influye. Como puede observarse en la Figura 5.20 los resultados obtenidos para los experimentos CC 20-6 y CC 20-8 se desvían algo respecto de los demás por lo que se han descartado al realizar la correlación. El ajuste frente a la presión parcial de los restantes valores de densidad de flujo, tabulados en las Tablas 5.18 y 5.19, permite obtener la siguiente expresión:

$$N_{ST} = 6{,}97 \cdot 10^{-5} (P_{SO2})' \qquad [5.35]$$

impuesta la condición de que a presión parcial cero no puede haber absorción. Con la ecuación [5.35] se ha representado la línea continua de la Figura 5.20 en la que se observa la coincidencia existente con todos los datos experimentales excepto para los dos descartados.

Dado que se está produciendo un proceso de transferencia de materia desde el seno de una fase gaseosa a otra líquida estando ambas perfectamente agitadas y aceptando que la no influencia de la temperatura y en particular del tanto por ciento en peso de $CaCO_3$ en la suspensión acuosa puede sugerir que no es cinéticamente controlante la velocidad de disolución del $CaCO_3$, se puede determinar un coeficiente global de transferencia de materia referido a la fase gas en base a suponer, como

indican los resultados experimentales, que en el seno de la fase líquida no existe prácticamente SO_2 libre. Por lo que la densidad de flujo de SO_2 vendría dada por:

$$N_{ST} = K_g (P_{SO2})' \qquad [5.36]$$

en la que la presión parcial de SO_2 en el seno de la fase gas en el interior del reactor representa la fuerza impulsora global del proceso de transporte y K_g el coeficiente global que como se deduce de las ecuaciones [5.35] y [5.36] tiene un valor prácticamente constante para todos los experimentos realizados de absorción de SO_2 en suspensiones de $CaCO_3$ e igual a **$6{,}97 \cdot 10^{-5}$ mol/s/m^2/(mm Hg)**.

Tabla 5.20.- Influencia de las condiciones iniciales de sólido a 20 °C

Experimento	mol/kg m_{CC0}	µm d_p	mol/s/m^2/(mm Hg) $(N_{ST})'\cdot 10^5$
CC 20-1	0,0993	25-30	6,533
CC 20-2	0,0999	<25	6,377
CC 20-3	0,0993	25-30	6,546
CC 20-4	0,2997	25-30	6,799
CC 20-5	0,2998	25-30	7,524
CC 20-6	0,2997	<25	4,567
CC 20-7	0,2992	<25	7,852
CC 20-8	0,4996	25-30	4,736
CC 20-9	0,4998	<25	7,211
CC 20-10	0,5002	25-30	9,794
CC 20-11	0,5001	<25	7,716

Tabla 5.21.- Influencia de las condiciones iniciales de sólido a 40 °C

Experimento	mol/kg m_{CC0}	µm d_p	mol/s/m^2/(mm Hg) $(N_{ST})'\cdot 10^5$
CC 40-1	0,0993	30-37	5,742
CC 40-2	0,0969	25-30	2,884
CC 40-3	0,0974	<25	2,897
CC 40-4	0,2966	<25	2,918
CC 40-5	0,2980	25-30	2,925
CC 40-6	0,1001	25-30	5,754
CC 40-7	0,2988	25-30	5,846
CC 40-8	0,0998	<25	5,845
CC 40-9	0,2991	<25	5,807
CC 40-10	0,4998	25-30	2,929
CC 40-11	0,4997	<25	2,901
CC 40-12	0,4996	25-30	5,881

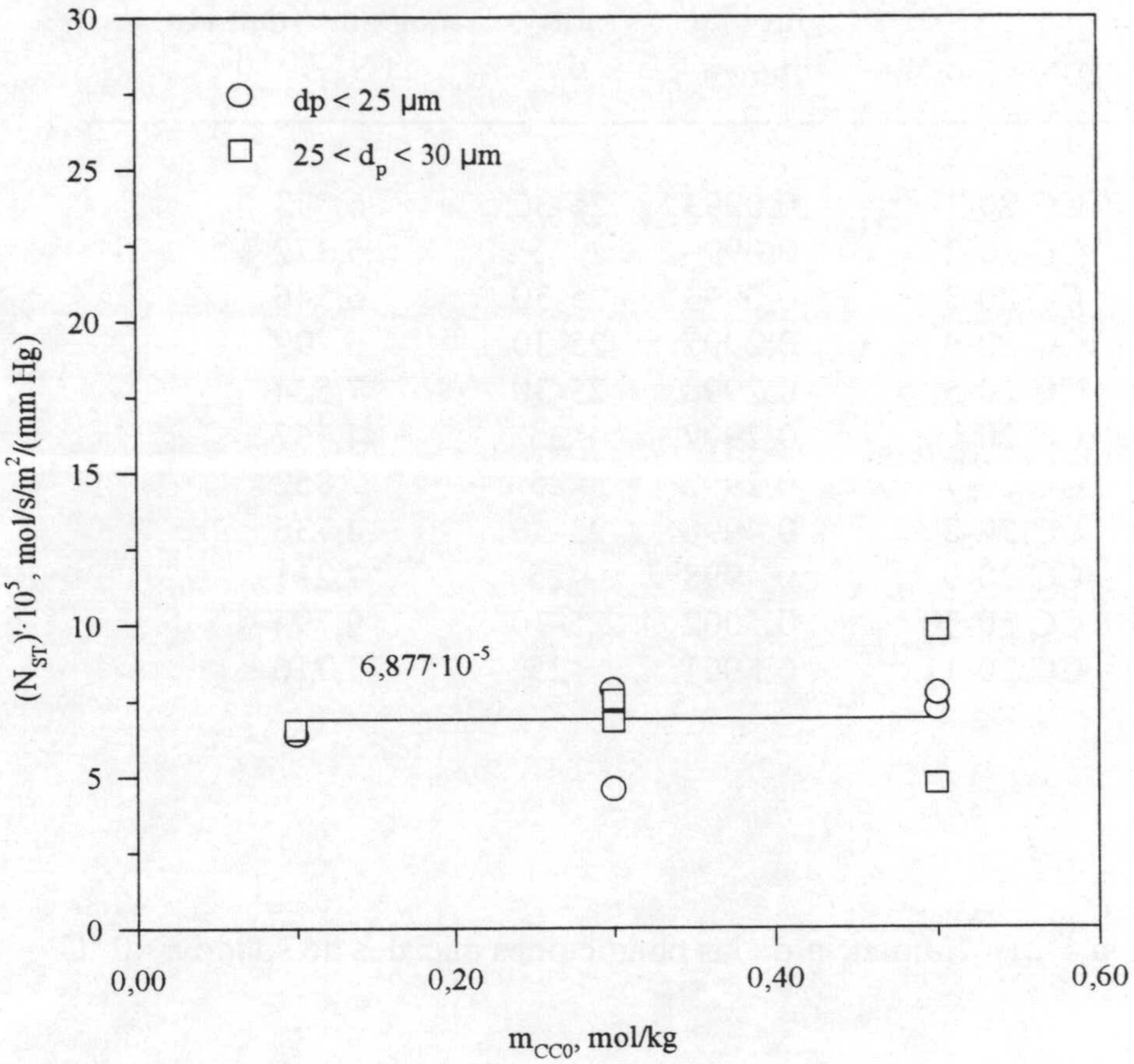


Figura 5.18.- Representación del cociente entre la densidad de flujo de SO_2 y su presión parcial frente a la molalidad $CaCO_3$ inicial a 20 °C

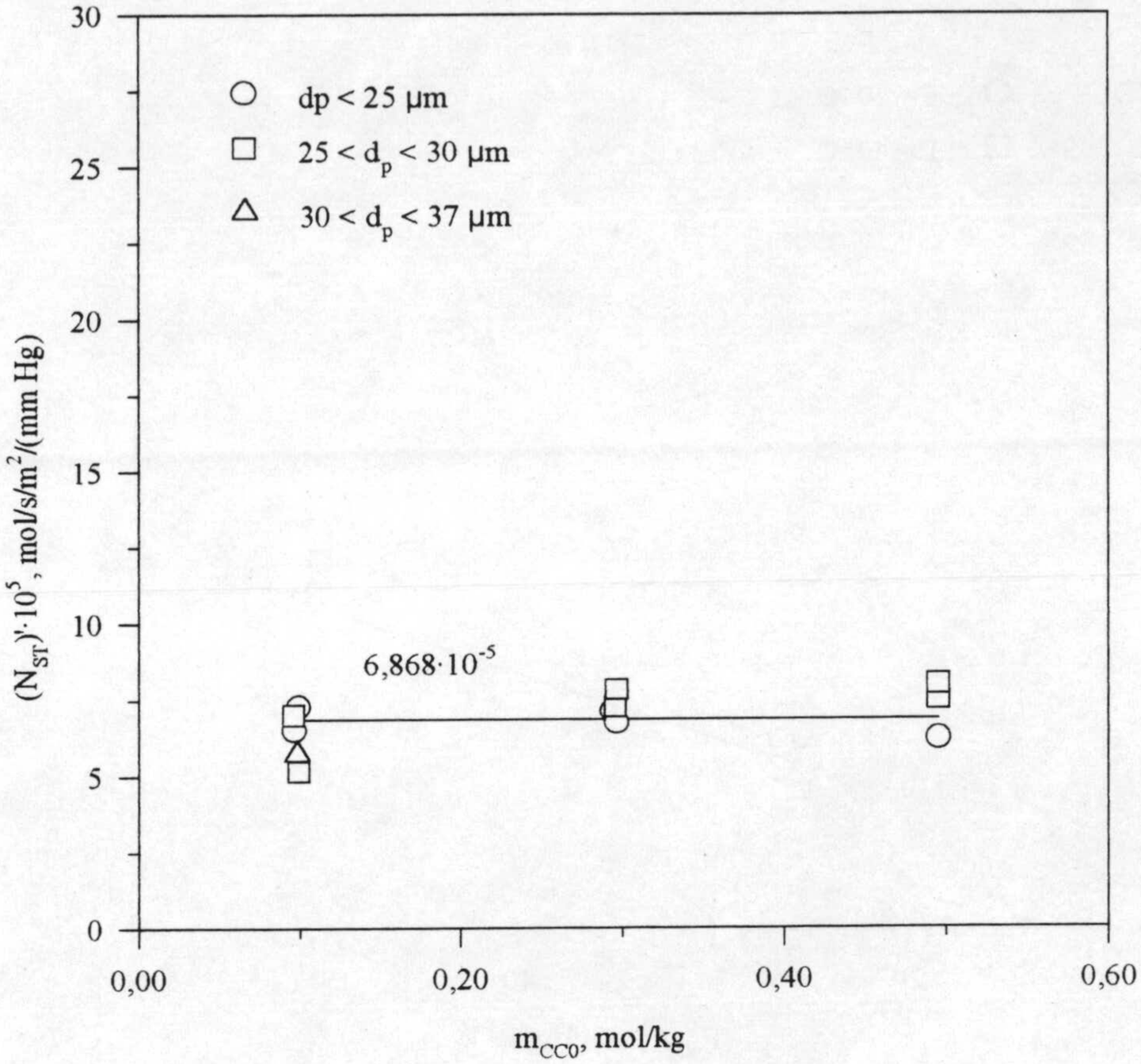


Figura 5.19.- Representación del cociente entre la densidad de flujo de SO_2 y su presión parcial frente a la molalidad $CaCO_3$ inicial a 40 °C

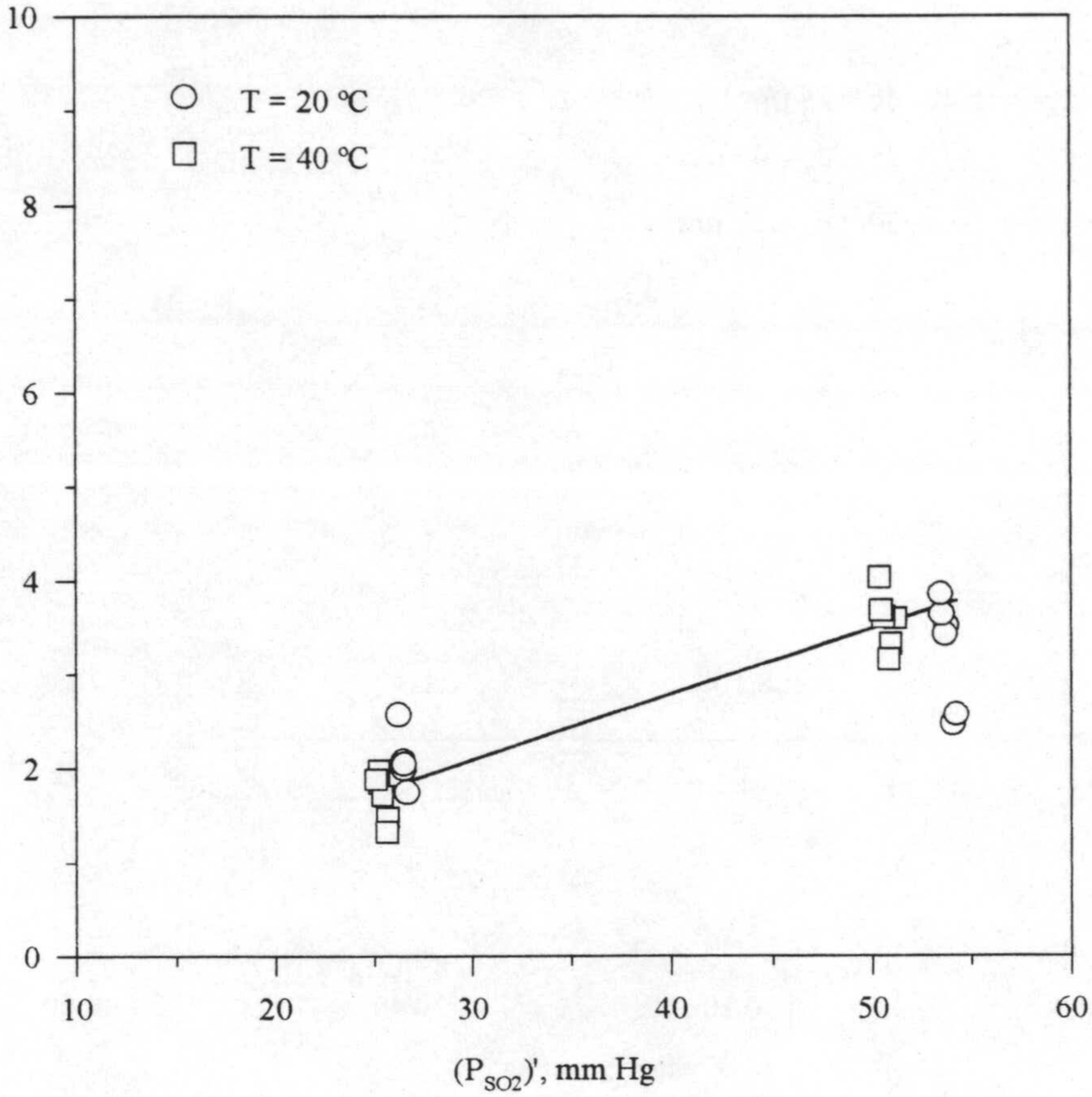


Figura 5.20.- Representación de la densidad de flujo de SO_2 frente a su presión parcial

5.6.- ABSORCIÓN DE MEZCLAS SO_2 Y N_2 EN DISOLUCIONES DE NaOH

Como se ha puesto de manifiesto en el Apartado 5.5 el proceso de absorción de SO_2 en suspensiones de $CaCO_3$ no se ve prácticamente afectado por las modificaciones ensayadas tanto sobre las condiciones de la suspensión como sobre la temperatura y sólo se ve afectado por la presión parcial en la fase gaseosa, por lo que parece ser controlante la absorción el transporte del SO_2 a través de ambas fases.

Dado que se ha determinado un coeficiente global de transferencia de materia referido a la fase gaseosa y es de interés el cuantificar, supuesto equilibrio interfacial, la resistencia a la transferencia del SO_2 correspondiente a cada una de las fase; por lo que se ha estudiado, en el mismo dispositivo experimental e iguales condiciones de operación, la absorción de SO_2 en disoluciones de NaOH, para que la reacción del SO_2 en la interfase fuera instantánea e irreversible, y así poder determinar el coeficiente individual de transferencia de materia de la fase gaseosa y compararlo con el coeficiente global obtenido para la absorción en suspensiones.

5.6.1.- Resultados experimentales

En las Tablas 5.22 y 5.23 se representan los valores iniciales, determinados por análisis, de las principales variables empleadas en el procedimiento de cálculo explicado en el Apéndice 3. Como se indica en dicho Apartado, para cada experimento de la serie se determina la composición de SO_2 total y NaOH en disolución de dos formas diferentes, una por volumetría por retroceso en la que se calcula el NaOH que aún no ha reaccionado y otra por turbidimetría en la que se determina el SO_2 absorbido. Por ello en las tablas se incluye la siguiente clave: ST_HS 20-1 S que indica el primer experimento de absorción de SO_2 en disoluciones de NaOH determinadas las composiciones mediante el análisis de sulfatos (S) o bien si la última letra es una C por análisis con HCl.

Se incluye en la cabecera de las tablas el porcentaje de SO_2 en la fase gas a la entrada del reactor, la normalidad de la disolución inicial de NaOH y la presión total en el reactor y como variables tabuladas, la molalidad de SO_2 total, m_{ST} y la molalidad de NaOH, m_{HS}, para ambos métodos de determinación de las composiciones.

5.6.2.- Determinación de la concentración de todas las especies

En la absorción de SO_2 en disoluciones de NaOH aunque habría que considerar ambos equilibrios de disociación del SO_2 en disolución, ecuaciones [5.12] y [5.13], no es necesario hacerlo ya que al ser el hidróxido sódico una base fuerte estarán completamente desplazados a la derecha y por tanto todo el SO_2 en disolución lo estará en la forma de ión sulfito ($SO_3^=$). Como la absorción se produce en una disolución muy básica el pH prácticamente no se modifica durante el proceso de absorción. El proceso de cálculo completo incluyendo al de composiciones, cambios de masa y de volumen se comenta en el Apéndice 3.

En las Tablas 5.24 y 5.25, para las dos temperaturas estudiadas, se incluye en la cabecera el flujo de SO_2 a través de la interfase, Q_{ST} en kmol/min, determinada por correlación del número de moles de SO_2 absorbidos a lo largo del tiempo, mediante los dos métodos de análisis (S o C) y la presión parcial de SO_2 en el interior del reactor, en mm Hg, determinada como se indica en el Apartado 3.8.2 considerando la modificación que sobre la presión de vapor del agua provoca la disolución de NaOH y la absorción de uno de los componentes de la mezcla gaseosa. Tabulados se encuentran los volúmenes de disolución al principio y al final de cada intervalo, en cm^3, y la masa de agua por litro de disolución, c_{AG}, variable que permite cambiar las composiciones de molalidad a molaridad.

5.6.3.- Densidad de flujo de SO_2 a través de la interfase

Cuando en la fase gaseosa la presión parcial del soluto que se absorbe es reducida, se emplea la absorción de SO_2 en disoluciones de NaOH para determinar coeficientes individuales de transferencia de materia, en el equipo y condiciones experimentales utilizadas, dado que la fase gaseosa controla el proceso de transporte.

Debido a que la reacción entre el SO_2 disuelto y el NaOH es instantánea e irreversible:

$$(SO_2)_{gas} + 2\,NaOH \longrightarrow SO_3^{=} + 2\,Na^{+} + H_2O \qquad [5.37]$$

todo él se encontrará, en disolución, en la forma de ión sulfito. El proceso cinético, por ello, es muy simple y está controlado por la fase gas.

En el contactor utilizado, discontinuo para la fase líquida y continuo respecto de la gaseosa, se verifica que la acumulación de SO_2 en la disolución, $\left(\frac{d\,n_{ST}}{d\,t}\right)$, en la forma indicada en la ecuación [5.37], debe ser igual al caudal de SO_2 que atraviesa la interfase, producto de la densidad de flujo, N_{ST}, por la superficie interfacial, A.

$$\frac{d\,n_{ST}}{d\,t} = N_{ST}\cdot A \qquad [5.38]$$

Aplicando el mismo tratamiento que se ha indicado en el Apartado 5.4 se deduce la

$$M_{ST,j} = (N_{ST}\cdot A)\sum_{j=1}^{n_{CC}}\frac{\Delta t_j}{V_j} \qquad [5.39]$$

aplicada para determinar el producto de la densidad de flujo por la superficie interfacial que, como el equipo experimental es el mismo empleado en la absorción en suspensiones, tiene el valor A = 67,703 cm^2.

En las Figuras 5.21 a 5.26 se representa, para los experimentos de absorción de SO_2 en disoluciones de NaOH, la molaridad de SO_2 total frente al sumatorio de la relación intervalo de tiempo dividido por el volumen medio. Las figuras se han ordenado con el objetivo de que los resultados experimentales se superpongan lo mínimo posible según se indica a continuación:

Figura	Experimentos		
Figura 5.21	ST-HS 20-1 S	ST-HS 20-2 S	ST-HS 20-3 S
Figura 5.22	ST-HS 20-4 S	ST-HS 20-5 S	ST-HS 20-6 S
Figura 5.23	ST-HS 20-1 C	ST-HS 20-3 C	ST-HS 20-4 C
	ST-HS 20-5 C		
Figura 5.24	ST-HS 40-1 S	ST-HS 40-2 S	ST-HS 40-5 S
Figura 5.25	ST-HS 40-3 S	ST-HS 40-4 S	ST-HS 40-6 S
Figura 5.26	ST-HS 40-1 C	ST-HS 40-2 C	ST-HS 40-3 C
	ST-HS 40-6 C		

La pendiente de las ecuaciones obtenidas por correlación de los datos experimentales, líneas continuas en las gráficas, corresponde al producto (N_{ST}·A) que permite determinar la densidad de flujo de SO_2 a través de la interfase, Tablas 5.26 y 5.27, en las que además se han incluido las condiciones experimentales.

5.6.4.- Influencia de las condiciones experimentales sobre la densidad de flujo de SO_2 a través de la interfase

Como se observa en las Tablas 5.26 y 5.27 las condiciones de operación que se han modificado son:

a) La temperatura, T, de la cual se han escogido los valores de 20 y 40 °C y que permiten estudiar el posible efecto que sobre la velocidad de absorción tiene esta variable.

b) El porcentaje de SO_2 en la fase gaseosa, X_{SO2}, prácticamente igual a la fracción molar debido a los muy similares valores de presión y temperatura obtenidos en las boquillas de medida del caudal individual de cada gas, SO_2 y N_2. Valor que debe modificarse debido a la absorción del SO_2 por la disolución y que permite determinar la presión parcial en el reactor, $(P_{SO2})'$, tras considerar la modificación de presión de vapor originada por el NaOH.

c) Y la normalidad de la disolución de NaOH de partida, N_{HS0}.

En todos los casos se ha empleado un caudal total de fase gas de 1000 cm^3/min, velocidad de agitación de ambas fases en el reactor de 400 rpm y volumen inicial de disolución de 700 cm^3.

En primer lugar para verificar que la fase líquida no influye en el proceso de absorción se ha a representado la densidad de flujo de SO_2 dividida por su presión parcial

$$(N_{ST})' = \frac{N_{ST}}{(P_{SO2})'} \quad ; \quad \frac{mol}{s\ m^2\ (mm\ Hg)} \qquad [5.40]$$

UNIVERSIDAD DE GRANADA
17 JUL 1997
COMISION DE DOCTORADO

frente a la normalidad inicial de disolución de NaOH, Figuras 5.27 y 5.28, correspondientes a cada una de las temperaturas ensayadas. Se observa que para ambos métodos de análisis y temperaturas de operación la densidad de flujo de SO_2 a través de la interfase es independiente de la composición inicial de la disolución de NaOH, obteniéndose para cada temperatura el siguiente valor medio:

T, °C	$(N_{ST})'$, mol/s/m^2/(mm Hg)
20	$3,123 \cdot 10^{-4}$
40	$3,311 \cdot 10^{-4}$

puesto que las medias son casi iguales, se deduce que la temperatura de operación tampoco influye significativamente sobre la densidad de flujo, obteniéndose un valor medio de $3,2 \cdot 10^{-4}$ mol/s/m^2/(mm Hg).

En la Figura 5.29 se representa la densidad de flujo de SO_2 frente a la presión parcial pudiendo constatarse el incremento del flujo con el aumento de la presión. El ajuste frente a la presión parcial de los valores de densidad de flujo tabulados en las Tablas 5.26 y 5.27, permite obtener la siguiente expresión:

$$N_{ST} = 2,945 \cdot 10^{-4} (P_{SO2})' \qquad [5.41]$$

impuesta la condición de que a presión parcial cero no puede haber absorción. Con la ecuación [5.41] se ha representado la línea continua de la Figura 5.29 en la que se observa la aceptable coincidencia con todos los datos experimentales.

Tal como se ha expuesto, el proceso de transferencia de materia está controlado por la fase gaseosa produciéndose la reacción instantánea e irreversible en la interfase entre el SO_2 y el NaOH por lo que la fuerza impulsora de la transferencia vendrá dada únicamente por la presión parcial de SO_2 en la fase gaseosa en el interior del reactor de forma que:

$$N_{ST} = k_g' (P_{SO2})' \qquad [5.42]$$

en la que k_g^o representa el coeficiente individual de transferencia de materia en la fase gaseosa para este sistema y en las condiciones empleadas. Como se deduce de las ecuaciones [5.41] y [5.42] su valor es igual a **$2{,}9 \cdot 10^{-4}$ mol/s/m^2/(mm Hg)**.

Tabla 5.22.- Resultados experimentales de los experimentos de absorción de mezclas SO_2 y N_2 en disoluciones de NaOH a 20 °C

% SO_2 = 8% N_{HS0} = 0,545 P_R = 717

t	m_{HS}	m_{ST}	m_{HS}	m_{ST}
	ST-HS 20-1 S		ST-HS 20-1 C	
0	0,5483	0	0,5483	0
5	0,5154	0,0164	0,5022	0,0230
10	0,4825	0,0329	0,4767	0,0358
15	0,4642	0,0420	0,4442	0,0521
20	0,4078	0,0702	0,4155	0,0664
30	0,3512	0,0985	0,3617	0,0933
40	0,2816	0,1334	0,2638	0,1423
50	0,1966	0,1759	0,2363	0,1560
60	0,1332	0,2076	0,1579	0,1953

% SO_2 = 1% N_{HS0} = 0,5113 P_R = 718

t	m_{HS}	m_{ST}
	ST-HS 20-2 S	
0	0,5142	0
5	0,4966	0,0088
10	0,4879	0,0132
15	0,4829	0,0156
20	0,4733	0,0204
30	0,4635	0,0254
40	0,4508	0,0317
50	0,4490	0,0326
60		

Tabla 5.22.- (Continuación)

$\% SO_2 = 8\%$ $N_{HS0} = 0,5044$ $P_R = 708$

t	m_{HS}	m_{ST}	m_{HS}	m_{ST}
	ST-HS 20-3 S		ST-HS 20-3 C	
0	0,5080	0	0,5080	0
5	0,4723	0,0179	0,4992	0,0044
10	0,4455	0,0313	0,4612	0,0234
15	0,4156	0,0462	0,4223	0,0429
20	0,3602	0,0739	0,3921	0,0580
30	0,2913	0,1084	0,3162	0,0959
40	0,2423	0,1329	0,2628	0,1226
50	0,1940	0,1570	0,2308	0,1386
60	0,1310	0,1886	0,1754	0,1664

$\% SO_2 = 4\%$ $N_{HS0} = 0,2557$ $P_R = 711$

t	m_{HS}	m_{ST}	m_{HS}	m_{ST}
	ST-HS 20-4 S		ST-HS 20-4 C	
0	0,2574	0	0,2574	0
5	0,2294	0,0140	0,2294	0,0140
10	0,2134	0,0220	0,2191	0,0191
15	0,1978	0,0298	0,2038	0,0268
20	0,1791	0,0392	0,1848	0,0363
30	0,1401	0,0587	0,1558	0,0508
40	0,1052	0,0761	0,1289	0,0643
50	0,0864	0,0856	0,1059	0,0758
60	0,0494	0,1040	0,0432	0,1071

Tabla 5.22.- (Continuación)

% SO_2 = 4% N_{HS0} = 0,4816 P_R = 711

t	m_{HS}	m_{ST}	m_{HS}	m_{ST}
	ST-HS 20-5 S		ST-HS 20-5 C	
0	0,4837	0	0,4837	0
5	0,4649	0,0094	0,4778	0,0030
10	0,4526	0,0156	0,4729	0,0054
15	0,4276	0,0280	0,4489	0,0174
20	0,4411	0,0213	0,4700	0,0068
30	0,3938	0,0450	0,4180	0,0328
40	0,3657	0,0590	0,4066	0,0385
50	0,3310	0,0763	0,3401	0,0718
60	0,2852	0,0993	0,3105	0,0866

% SO_2 = 8% N_{HS0} = 0,4052 P_R = 710

t	m_{HS}	m_{ST}
	ST-HS 20-6 S	
0	0,4076	0
5	0,3810	0,0133
10	0,3439	0,0319
15	0,2998	0,0539
20	0,2569	0,0754
30	0,2083	0,0997
40	0,1424	0,1326
50	0,0683	0,1697
60	0,0211	0,1933

Tabla 5.23.- Resultados experimentales de los experimentos de absorción de mezclas SO_2 y N_2 en disoluciones de NaOH a 40 °C

% SO_2 = 8% N_{HS0} = 0,5134 P_R = 718

t	m_{HS}	m_{ST}	m_{HS}	m_{ST}
	ST-HS 40-1 S		ST-HS 40-1 C	
0	0,5164	0	0,5164	0
5	0,4604	0,0280	0,5164	0,0000
10	0,3841	0,0661	0,4453	0,0354
15	0,3929	0,0617	0,4222	0,0470
20	0,3792	0,0686	0,3907	0,0628
30	0,2857	0,1154	0,3257	0,0953
40	0,2159	0,1503	0,2339	0,1411
50	0,1301	0,1932	0,1919	0,1622
60	0,0919	0,2123	0,1225	0,1969

% SO_2 = 1% N_{HS0} = 0,258 P_R = 720

t	m_{HS}	m_{ST}	m_{HS}	m_{ST}
	ST-HS 40-2 S		ST-HS 40-2 C	
0	0,2596	0	0,2596	0
5	0,2575	0,0011	0,2592	0,0002
10	0,2391	0,0103	0,2251	0,0173
15	0,2275	0,0161	0,2430	0,0083
20	0,2265	0,0166	0,2371	0,0113
30	0,1969	0,0314	0,2313	0,0142
40	0,2111	0,0243	0,2275	0,0161
50	0,2038	0,0279	0,2213	0,0192
60	0,2053	0,0272	0,2135	0,0231

Tabla 5.23.- (Continuación)

% SO_2 = 1% N_{HS0} = 0,2608 P_R = 719

t	m_{HS}	m_{ST}	m_{HS}	m_{ST}
	ST-HS 40-3 S		ST-HS 40-3 C	
0	0,2624	0	0,2624	0
5	0,2468	0,0078	0,2616	0,0004
10	0,2486	0,0069	0,2369	0,0127
15	0,2419	0,0102	0,2440	0,0092
20	0,2348	0,0138	0,2389	0,0118
30	0,2298	0,0163	0,2316	0,0154
40	0,2202	0,0211	0,2254	0,0185
50	0,2066	0,0279	0,2199	0,0212
60	0,1968	0,0328	0,2128	0,0248

% SO_2 = 8% N_{HS0} = 0,5132 P_R = 718

t	m_{HS}	m_{ST}
	ST-HS 40-4 S	
0	0,5159	0
5	0,4817	0,0171
10	0,4418	0,0370
15	0,3745	0,0707
20	0,3608	0,0775
30	0,2869	0,1145
40	0,1835	0,1662
50	0,1701	0,1729
60	0,0709	0,2226

Tabla 5.23.- (Continuación)

$\%\ SO_2 = 4\%$ $N_{HS0} = 0{,}2606$ $P_R = 706$

t	m_{HS}	m_{ST}
	ST-HS 40-5 S	
0	0,2623	0
5	0,2336	0,0144
10	0,2291	0,0166
15	0,2030	0,0297
20	0,1833	0,0395
30	0,1486	0,0569
40	0,1115	0,0754
50	0,0871	0,0876
60	0,0483	0,1070

$\%\ SO_2 = 4\%$ $N_{HS0} = 0{,}5123$ $P_R = 713$

t	m_{HS}	m_{ST}	m_{HS}	m_{ST}
	ST-HS 40-6 S		ST-HS 40-6 C	
0	0,5146	0	0,5146	0
5	0,4854	0,0146	0,4949	0,0099
10	0,4562	0,0292	0,4752	0,0197
15	0,4443	0,0351	0,4804	0,0171
20	0,4495	0,0326	0,4470	0,0338
30	0,4130	0,0508	0,4197	0,0474
40	0,3777	0,0684	0,3676	0,0735
50	0,3424	0,0861	0,3674	0,0736
60	0,3046	0,1050	0,3402	0,0872

Tabla 5.24.- Valores calculados de las principales variables en los experimentos de absorción de mezclas SO_2 y N_2 en disoluciones de NaOH a 20 °C

	ST-HS 20-1 S			ST-HS 20-1 C		
	$Q_{ST} = 2{,}370 \cdot 10^{-6}$	$(P_{SO2})' = 16{,}28$		$Q_{ST} = 2{,}115 \cdot 10^{-6}$	$(P_{SO2})' = 20{,}79$	
t	V_i	V_f	c_{AG}	V_i	V_f	c_{AG}
0	698,0	698,0	0,9969	697,9	697,9	0,9970
5	698,0	698,4	0,9963	697,9	698,6	0,9959
10	695,0	695,6	0,9954	695,2	695,6	0,9954
15	692,8	693,0	0,9951	692,9	693,4	0,9946
20	689,6	690,7	0,9936	690,0	690,4	0,9940
30	687,6	688,5	0,9922	687,3	688,1	0,9927
40	685,6	686,5	0,9908	685,2	686,7	0,9905
50	683,2	684,8	0,9884	683,4	683,8	0,9899
60	682,1	683,0	0,9870	681,1	682,3	0,9881

ST-HS 20-2 S

$Q_{ST} = 0{,}322 \cdot 10^{-6}$ $(P_{SO2})' = 1{,}41$

t	V_i	V_f	c_{AG}
0	698,1	698,1	0,9970
5	698,1	698,5	0,9964
10	695,4	695,4	0,9964
15	692,7	692,9	0,9962
20	690,1	690,1	0,9962
30	687,4	687,5	0,9959
40	684,6	684,7	0,9957
50	682,3	682,6	0,9952
60	680,0	679,8	0,9955

Tabla 5.24.- (Continuación)

ST-HS 20-3 S

$Q_{ST} = 2,108 \cdot 10^{-6}$ $(P_{SO2})' = 20,24$

ST-HS 20-3 C

$Q_{ST} = 1,973 \cdot 10^{-6}$ $(P_{SO2})' = 22,61$

t	V_i	V_f	c_{AG}	V_i	V_f	c_{AG}
0	697,1	697,1	0,9970	697,0	697,0	0,9971
5	697,1	697,8	0,9960	697,0	697,2	0,9969
10	695,6	696,0	0,9954	695,0	695,6	0,9960
15	692,7	693,1	0,9948	692,3	692,9	0,9951
20	689,9	690,9	0,9933	689,7	690,1	0,9944
30	688,3	689,3	0,9918	687,5	688,6	0,9927
40	686,8	687,5	0,9906	686,1	686,9	0,9915
50	684,7	685,5	0,9894	684,1	684,6	0,9907
60	682,8	683,8	0,9878	681,8	682,7	0,9895

ST-HS 20-4 S

$Q_{ST} = 1,105 \cdot 10^{-6}$ $(P_{SO2})' = 8,76$

ST-HS 20-4 C

$Q_{ST} = 1,072 \cdot 10^{-6}$ $(P_{SO2})' = 9,34$

t	V_i	V_f	c_{AG}	V_i	V_f	c_{AG}
0	697,0	697,0	0,9976	696,9	696,9	0,9976
5	697,0	697,4	0,9970	696,9	697,4	0,9970
10	694,8	695,1	0,9965	694,7	694,9	0,9968
15	692,0	692,3	0,9962	691,8	692,1	0,9964
20	688,9	689,2	0,9957	688,8	689,1	0,9960
30	686,3	687,0	0,9947	686,2	686,6	0,9953
40	684,3	684,9	0,9938	683,8	684,3	0,9947
50	682,0	682,3	0,9934	681,4	681,8	0,9941
60	679,5	680,0	0,9927	679,0	680,0	0,9927

Tabla 5.24.- (Continuación)

ST-HS 20-5 S

$Q_{ST} = 1{,}081 \cdot 10^{-6}$ $(P_{SO2})' = 9{,}31$

t	V_i	V_f	c_{AG}
0	699,1	699,1	0,9971
5	699,1	699,4	0,9965
10	697,4	697,6	0,9962
15	695,9	696,3	0,9956
20	693,8	693,6	0,9958
30	690,9	691,7	0,9948
40	689,0	689,6	0,9940
50	687,4	687,8	0,9934
60	685,2	686,0	0,9922

ST-HS 20-5 C

$Q_{ST} = 1{,}053 \cdot 10^{-6}$ $(P_{SO2})' = 9{,}79$

t	V_i	V_f	c_{AG}
0	699,0	699,0	0,9971
5	699,0	699,1	0,9970
10	697,1	697,1	0,9969
15	695,4	695,8	0,9963
20	693,3	692,9	0,9968
30	690,2	691,1	0,9956
40	688,4	688,6	0,9954
50	686,4	687,5	0,9939
60	684,9	685,4	0,9932

ST-HS 20-6 S

$Q_{ST} = 2{,}225 \cdot 10^{-6}$ $(P_{SO2})' = 17{,}94$

t	V_i	V_f	c_{AG}
0	697,8	697,8	0,9973
5	697,8	698,1	0,9968
10	696,5	697,1	0,9958
15	695,0	695,8	0,9947
20	693,0	693,7	0,9936
30	692,3	693,2	0,9923
40	691,3	692,4	0,9907
50	690,3	691,5	0,9889
60	689,6	690,2	0,9880

Tabla 5.25.- Valores calculados de las principales variables en los experimentos de absorción de mezclas SO_2 y N_2 en disoluciones de NaOH a 40 °C

	ST-HS 40-1 S			ST-HS 40-1 C		
	$Q_{ST} = 2{,}266 \cdot 10^{-6}$	$(P_{SO2})' = 17{,}02$		$Q_{ST} = 2{,}331 \cdot 10^{-6}$	$(P_{SO2})' = 15{,}94$	
t	V_i	V_f	c_{AG}	V_i	V_f	c_{AG}
0	702,2	702,2	0,9911	702,2	702,2	0,9912
5	702,2	703,4	0,9894	702,2	702,2	0,9912
10	699,5	700,8	0,9876	698,2	699,3	0,9896
15	698,0	697,7	0,9880	696,6	697,0	0,9891
20	695,1	695,2	0,9878	694,4	694,9	0,9884
30	692,6	694,2	0,9855	692,2	693,2	0,9869
40	691,4	692,4	0,9840	690,4	691,8	0,9848
50	689,8	691,4	0,9817	689,2	689,9	0,9839
60	688,8	689,2	0,9810	687,2	688,3	0,9823

	ST-HS 40-2 S			ST-HS 40-2 C		
	$Q_{ST} = 0{,}287 \cdot 10^{-6}$	$(P_{SO2})' = 1{,}97$		$Q_{ST} = 0{,}192 \cdot 10^{-6}$	$(P_{SO2})' = 3{,}53$	
t	V_i	V_f	c_{AG}	V_i	V_f	c_{AG}
0	701,4	701,4	0,9917	701,4	701,4	0,9917
5	701,4	701,5	0,9916	701,4	701,4	0,9917
10	698,5	698,7	0,9913	698,5	699,0	0,9909
15	695,6	696,0	0,9908	695,9	695,6	0,9913
20	693,2	693,2	0,9908	692,8	692,9	0,9912
30	690,8	691,4	0,9899	690,6	690,7	0,9911
40	688,6	688,2	0,9904	687,8	687,8	0,9910
50	685,4	685,6	0,9902	685,0	685,1	0,9908
60	682,9	682,8	0,9903	682,5	682,6	0,9906

Tabla 5.25.- (Continuación)

ST-HS 40-3 S

$Q_{ST} = 0{,}318 \cdot 10^{-6}$ $(P_{SO2})' = 1{,}49$

ST-HS 40-3 C

$Q_{ST} = 0{,}239 \cdot 10^{-6}$ $(P_{SO2})' = 2{,}79$

t	V_i	V_f	c_{AG}	V_i	V_f	c_{AG}
0	701,4	701,4	0,9917	701,4	701,4	0,9917
5	701,4	701,7	0,9912	701,4	701,4	0,9917
10	699,4	699,2	0,9914	699,0	699,4	0,9911
15	696,0	696,1	0,9912	696,2	696,1	0,9913
20	692,6	692,7	0,9910	692,5	692,6	0,9912
30	689,7	689,8	0,9909	689,6	689,7	0,9910
40	687,0	687,1	0,9906	686,9	687,0	0,9909
50	684,3	684,5	0,9902	684,1	684,2	0,9907
60	682,0	682,1	0,9900	681,6	681,7	0,9906

ST-HS 40-4 S

$Q_{ST} = 2{,}443 \cdot 10^{-6}$ $(P_{SO2})' = 14{,}18$

t	V_i	V_f	c_{AG}
0	702,6	702,6	0,9911
5	702,6	703,2	0,9903
10	700,8	701,7	0,9892
15	699,3	700,4	0,9876
20	697,5	697,5	0,9876
30	694,9	696,3	0,9856
40	693,6	695,6	0,9827
50	692,7	692,8	0,9825
60	689,8	691,7	0,9798

Tabla 5.25.- (Continuación)

ST-HS 40-5 S

$Q_{ST} = 1{,}167 \cdot 10^{-6}$ $(P_{SO2})' = 7{,}18$

t	V_i	V_f	c_{AG}
0	701,2	701,2	0,9917
5	701,2	701,5	0,9912
10	698,9	698,9	0,9912
15	696,9	697,5	0,9904
20	694,8	695,1	0,9898
30	692,9	693,5	0,9890
40	690,9	691,7	0,9879
50	689,6	689,9	0,9875
60	687,9	688,7	0,9864

ST-HS 40-6 S

$Q_{ST} = 1{,}061 \cdot 10^{-6}$ $(P_{SO2})' = 9{,}04$

ST-HS 40-6 C

$Q_{ST} = 1{,}003 \cdot 10^{-6}$ $(P_{SO2})' = 10{,}01$

t	V_i	V_f	c_{AG}	V_i	V_f	c_{AG}
0	703,1	703,1	0,9911	703,0	703,0	0,9912
5	703,1	703,6	0,9904	703,0	703,4	0,9908
10	700,9	701,5	0,9896	700,7	701,0	0,9903
15	699,2	699,4	0,9892	698,7	698,6	0,9904
20	697,7	697,4	0,9896	696,9	697,4	0,9897
30	695,0	695,6	0,9887	694,9	695,4	0,9891
40	693,3	693,8	0,9880	693,1	693,9	0,9879
50	691,9	692,7	0,9869	692,0	692,0	0,9879
60	689,9	690,6	0,9860	689,3	689,7	0,9872

Tabla 5.26.- Condiciones de operación y densidad de flujo de SO_2 a través de la interfase a 20 °C

Experimento	X_{SO2}	mol/kg m_{HS0}	mm Hg $(P_{SO2})'$	mol/s/m^2 $N_{ST}\cdot 10^3$
ST-HS 20-1 S	0,08	0,5483	16,28	5,881
ST-HS 20-2 S	0,01	0,5142	1,41	0,805
ST-HS 20-3 S	0,08	0,5080	20,24	5,230
ST-HS 20-4 S	0,04	0,2574	8,76	2,752
ST-HS 20-5 S	0,04	0,4837	9,31	2,684
ST-HS 20-6 S	0,08	0,4076	17,94	5,498
ST-HS 20-1 C	0,08	0,5483	20,79	5,256
ST-HS 20-3 C	0,08	0,5080	22,61	4,891
ST-HS 20-4 C	0,04	0,2574	9,34	2,671
ST-HS 20-5 C	0,04	0,4837	9,79	2,611

Tabla 5.27.- Condiciones de operación y densidad de flujo de SO_2 a través de la interfase a 40 °C

Experimento	X_{SO2}	mol/kg m_{HS0}	mm Hg $(P_{SO2})'$	mol/s/m^2 $N_{ST}\cdot 10^3$
ST-HS 40-1 S	0,08	0,5164	17,02	5,626
ST-HS 40-2 S	0,01	0,2596	1,97	0,717
ST-HS 40-3 S	0,01	0,2624	1,49	0,797
ST-HS 40-4 S	0,08	0,5159	14,18	6,052
ST-HS 40-5 S	0,04	0,2623	7,18	2,896
ST-HS 40-6 S	0,04	0,5146	9,04	2,637
ST-HS 40-1 C	0,08	0,5164	15,94	5,772
ST-HS 40-2 C	0,01	0,2596	3,53	0,482
ST-HS 40-3 C	0,01	0,2624	2,79	0,598
ST-HS 40-6 C	0,04	0,5146	10,01	2,489

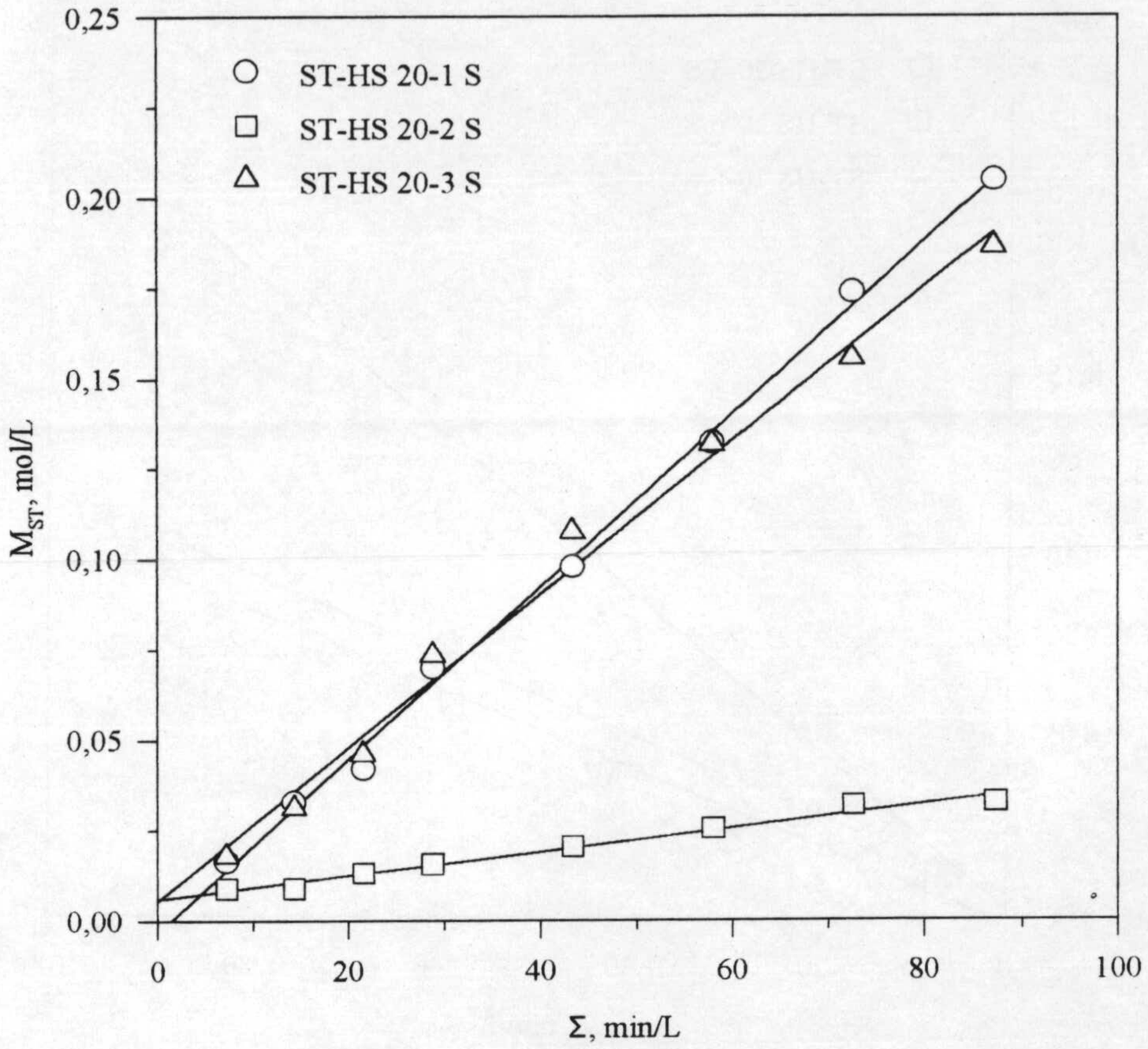


Figura 5.21.- Representación de la molaridad de SO_2 total frente al sumatorio de la relación intervalo de tiempo y volumen medio

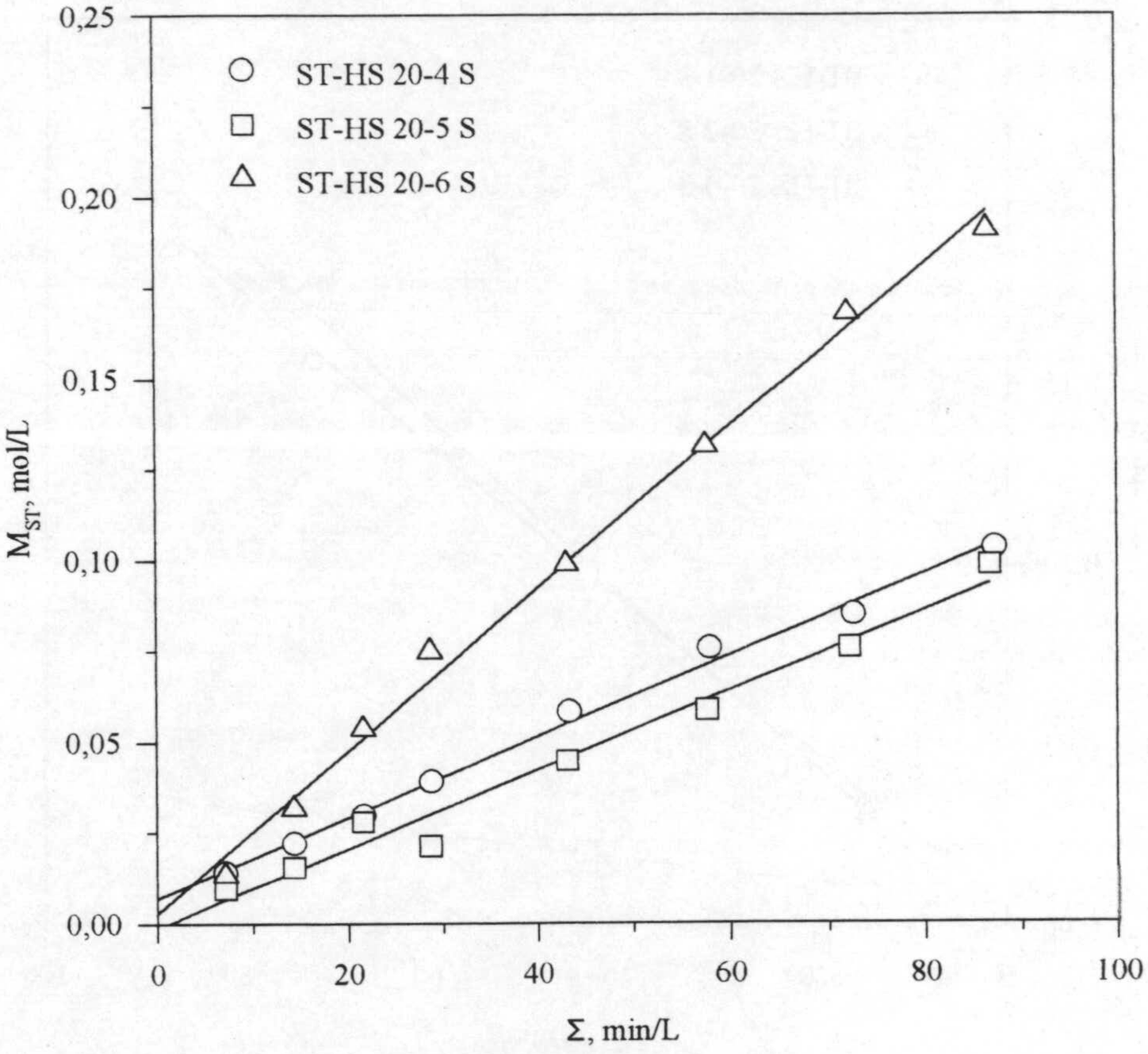


Figura 5.22.- Representación de la molaridad de SO_2 total frente al sumatorio de la relación intervalo de tiempo y volumen medio

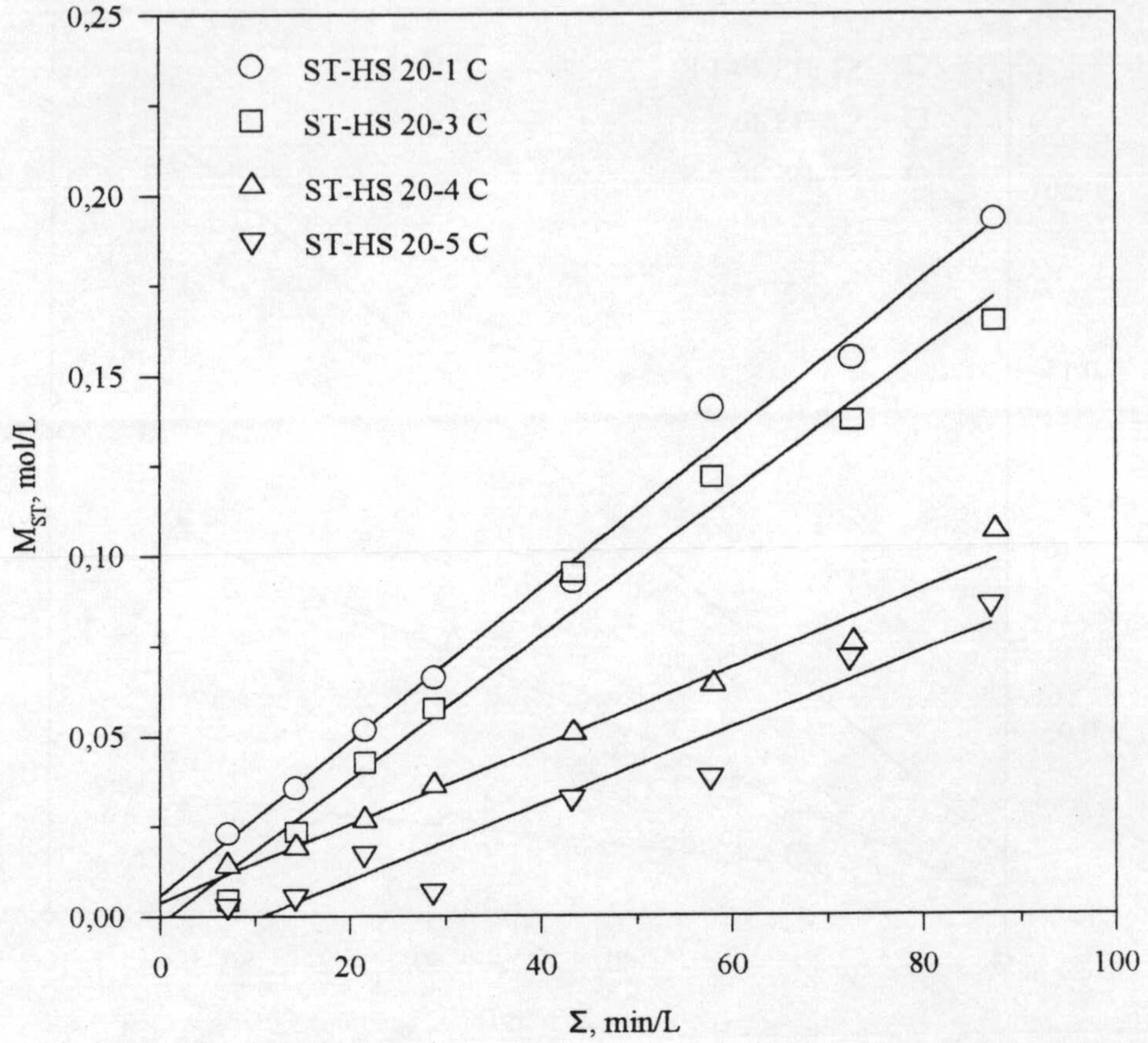


Figura 5.23.- Representación de la molaridad de SO_2 total frente al sumatorio de la relación intervalo de tiempo y volumen medio

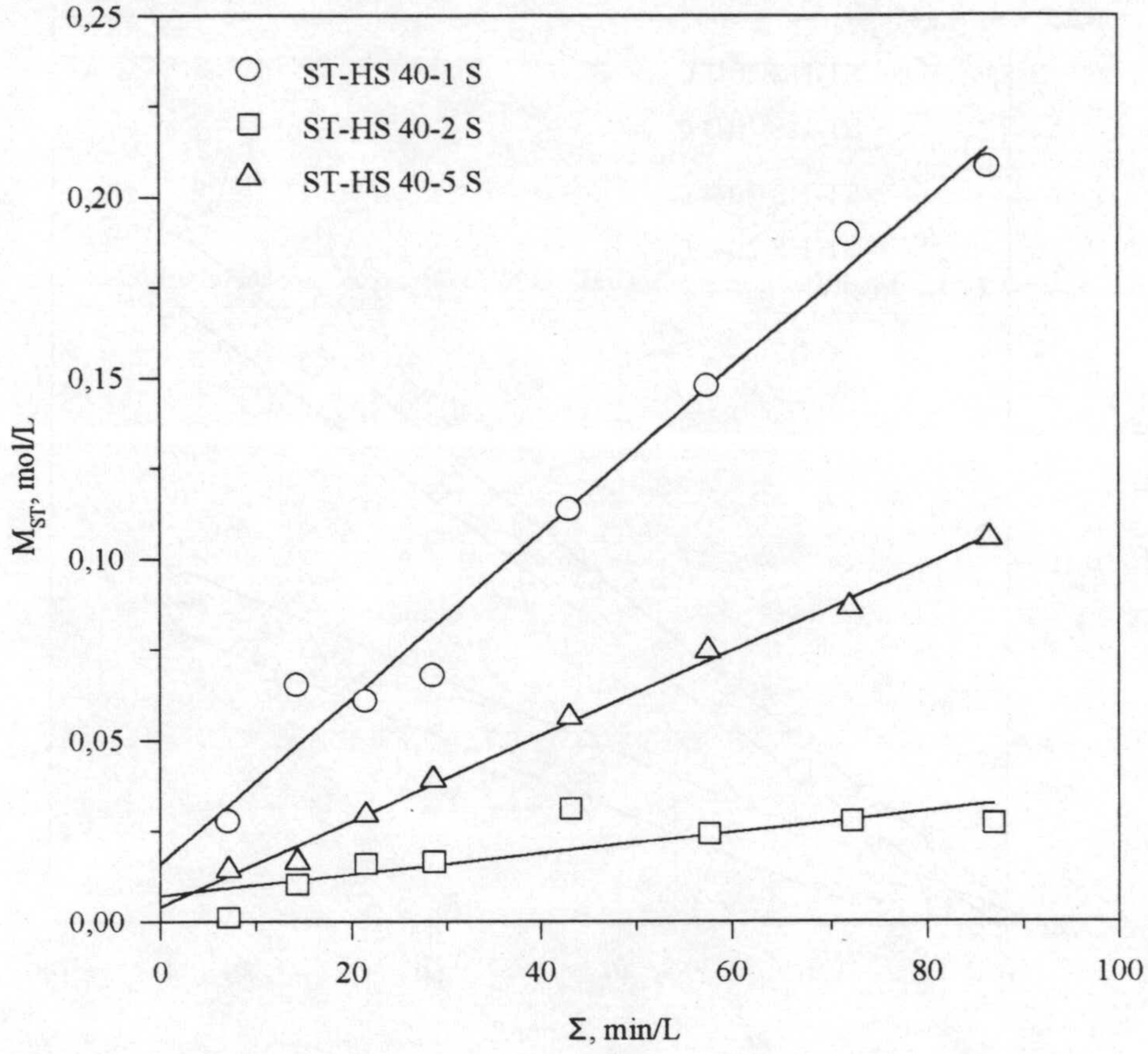


Figura 5.24.- Representación de la molaridad de SO_2 total frente al sumatorio de la relación intervalo de tiempo y volumen medio

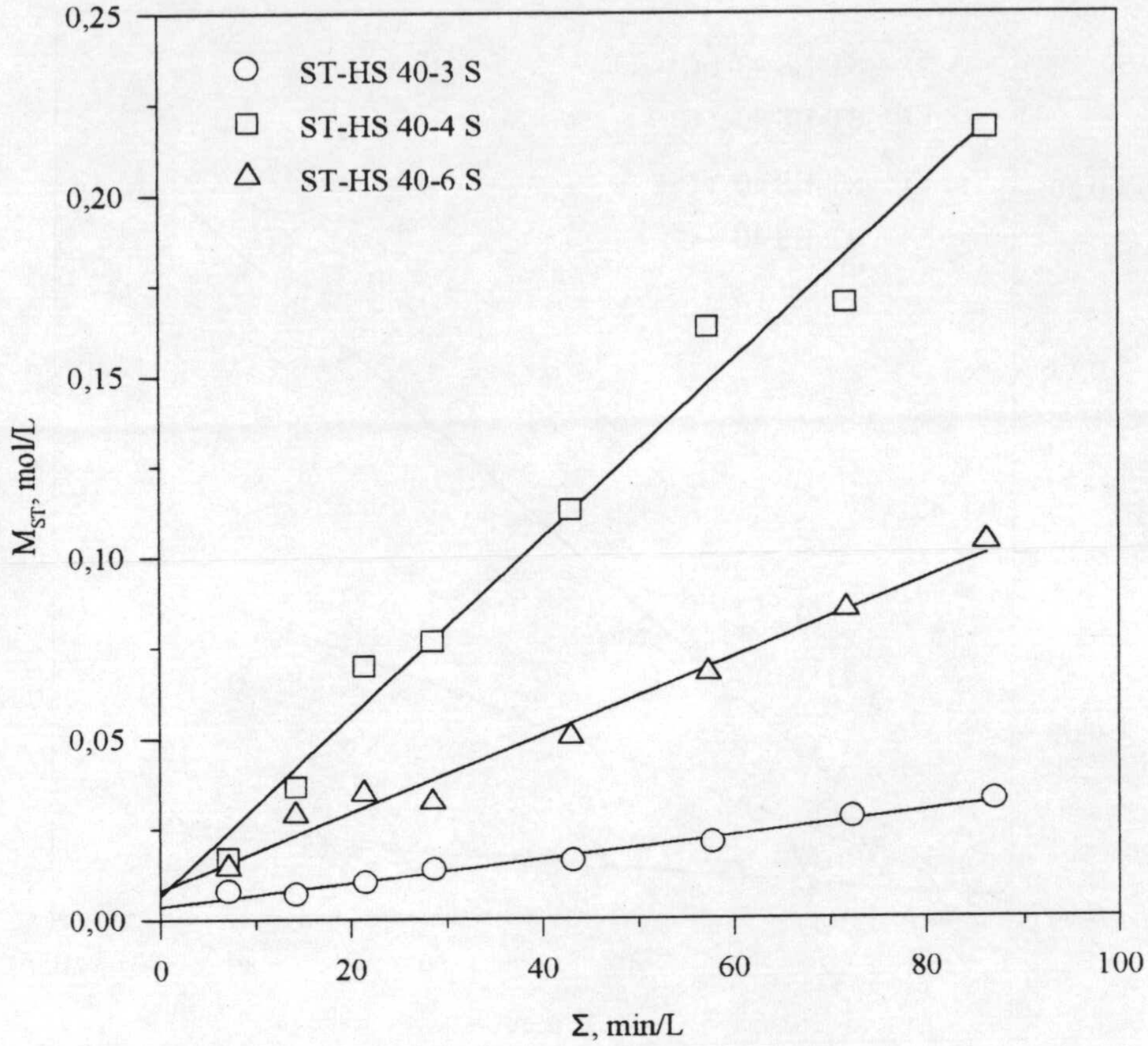


Figura 5.25.- Representación de la molaridad de SO_2 total frente al sumatorio de la relación intervalo de tiempo y volumen medio

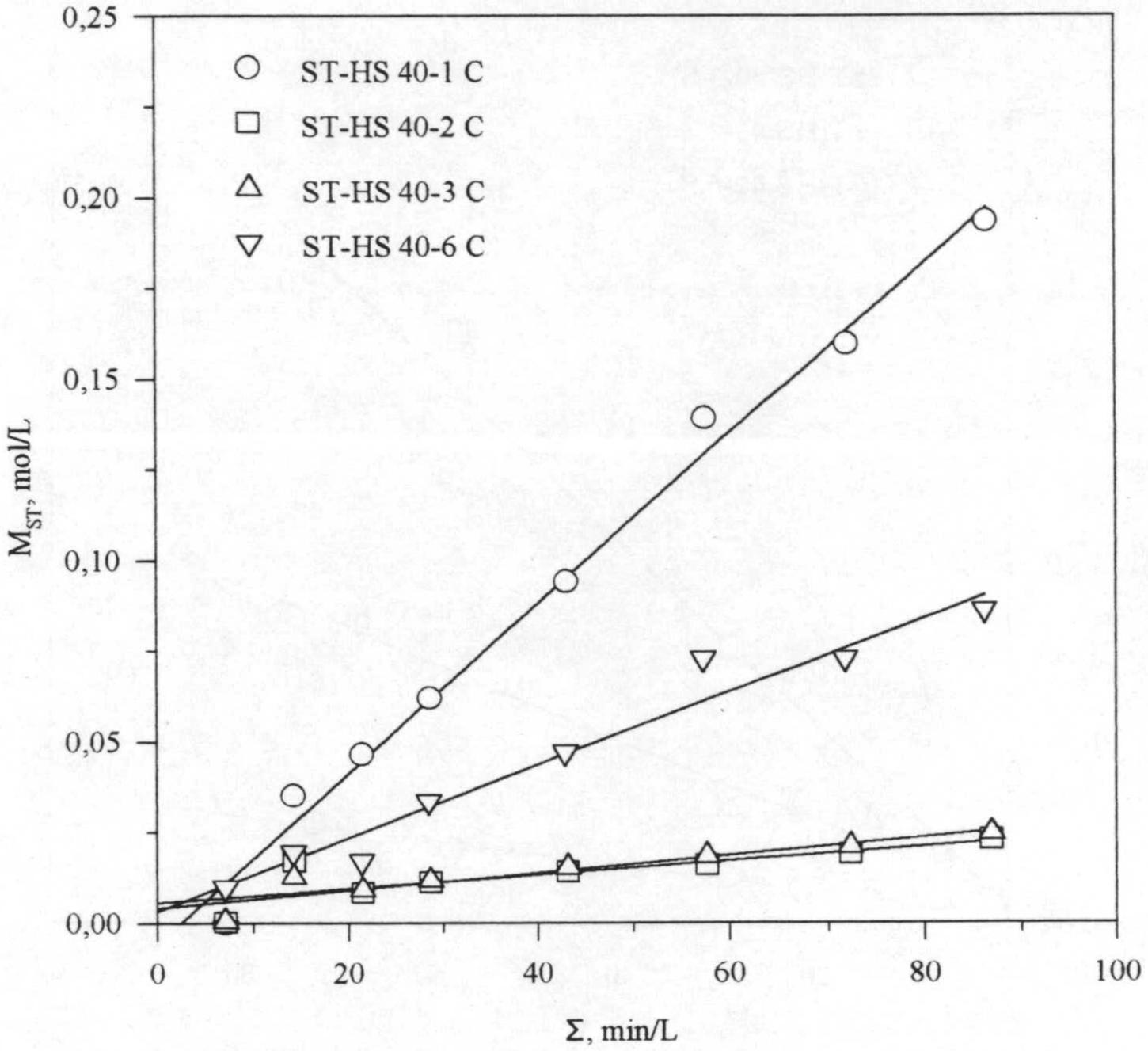


Figura 5.26.- Representación de la molaridad de SO_2 total frente al sumatorio de la relación intervalo de tiempo y volumen medio

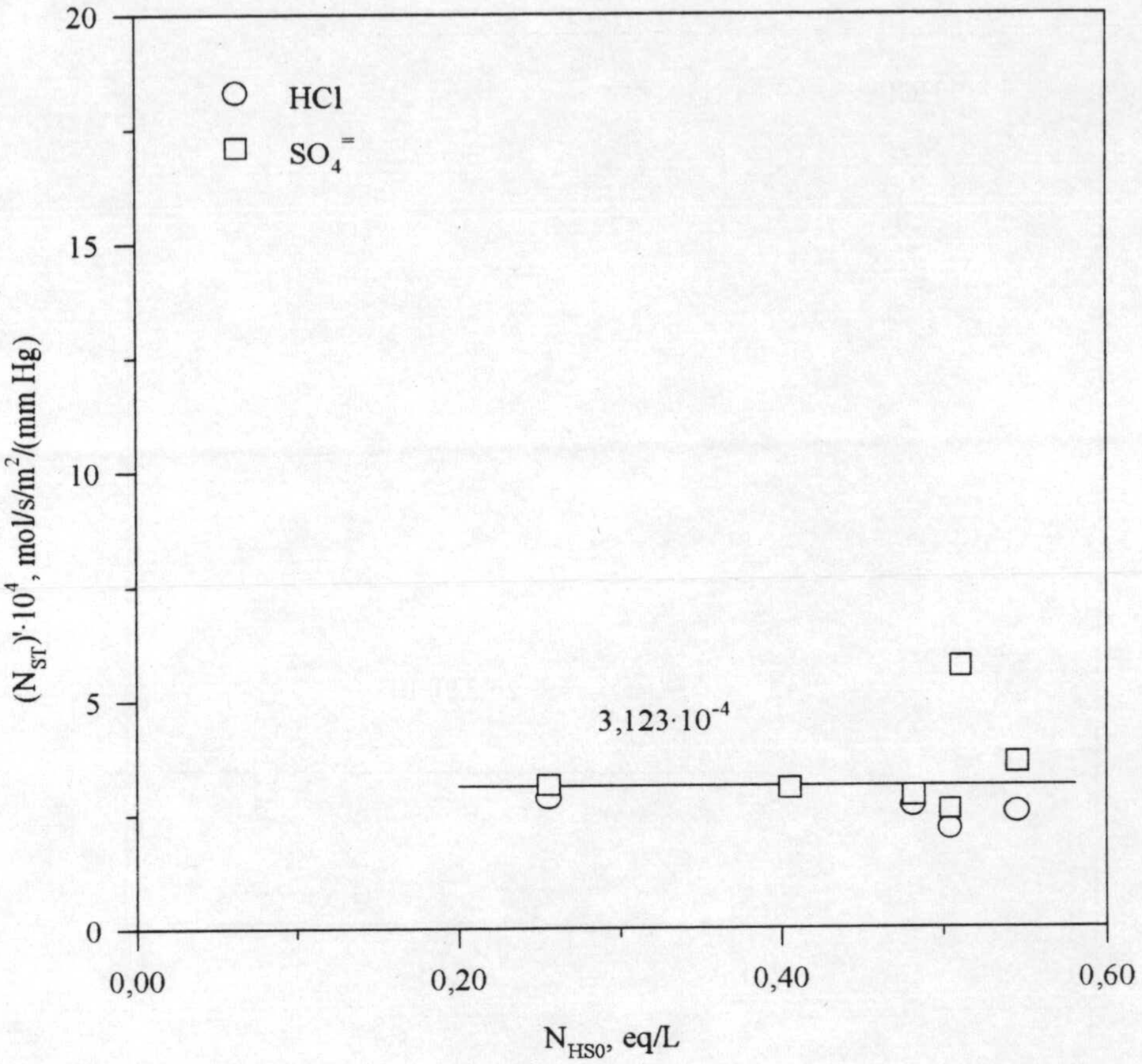


Figura 5.27.- Representación del cociente entre la densidad de flujo de SO_2 y su presión parcial frente a la normalidad de NaOH a 20 °C

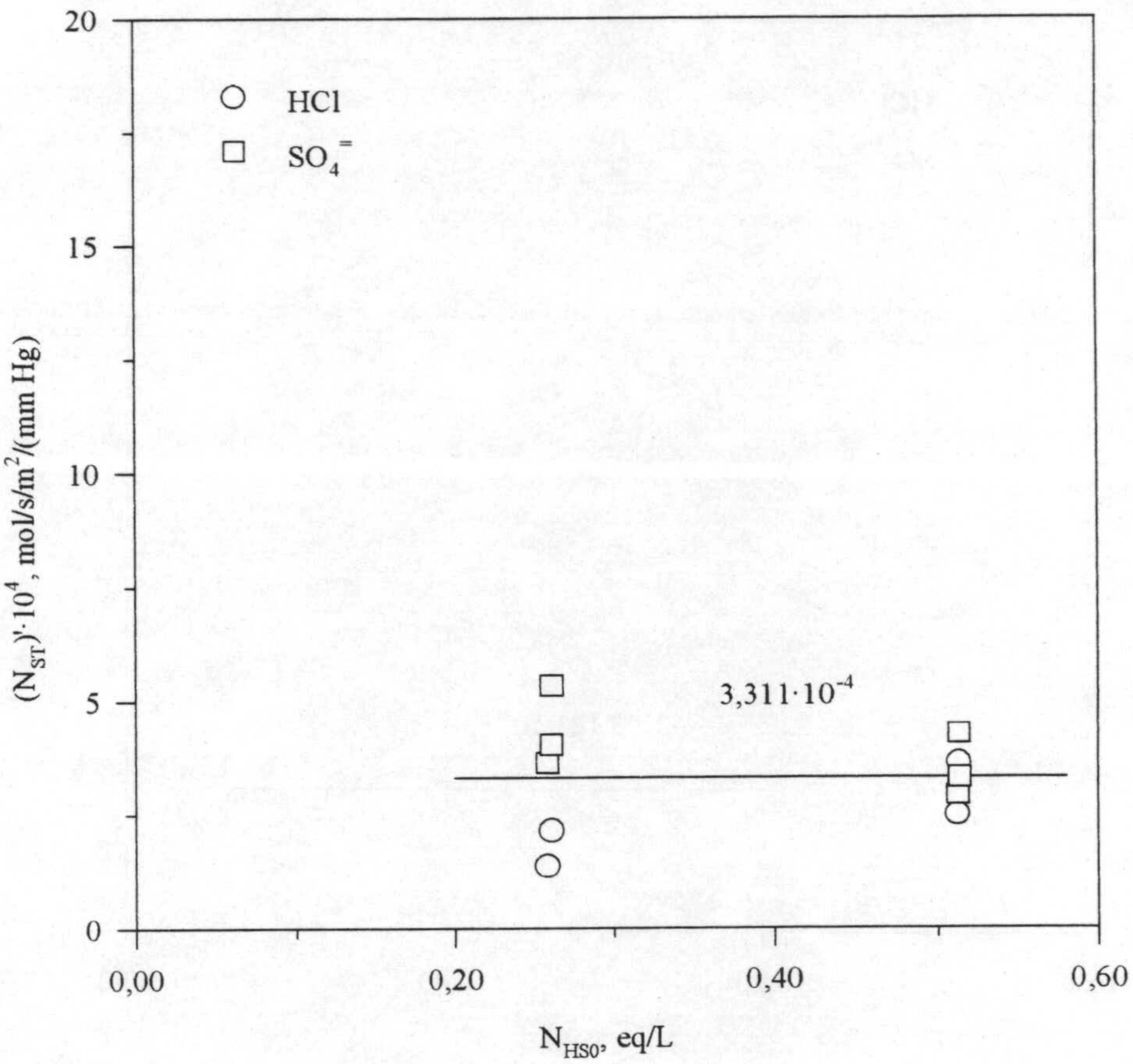


Figura 5.28.- Representación del cociente entre la densidad de flujo de SO_2 y su presión parcial frente a la normalidad de NaOH a 40 °C

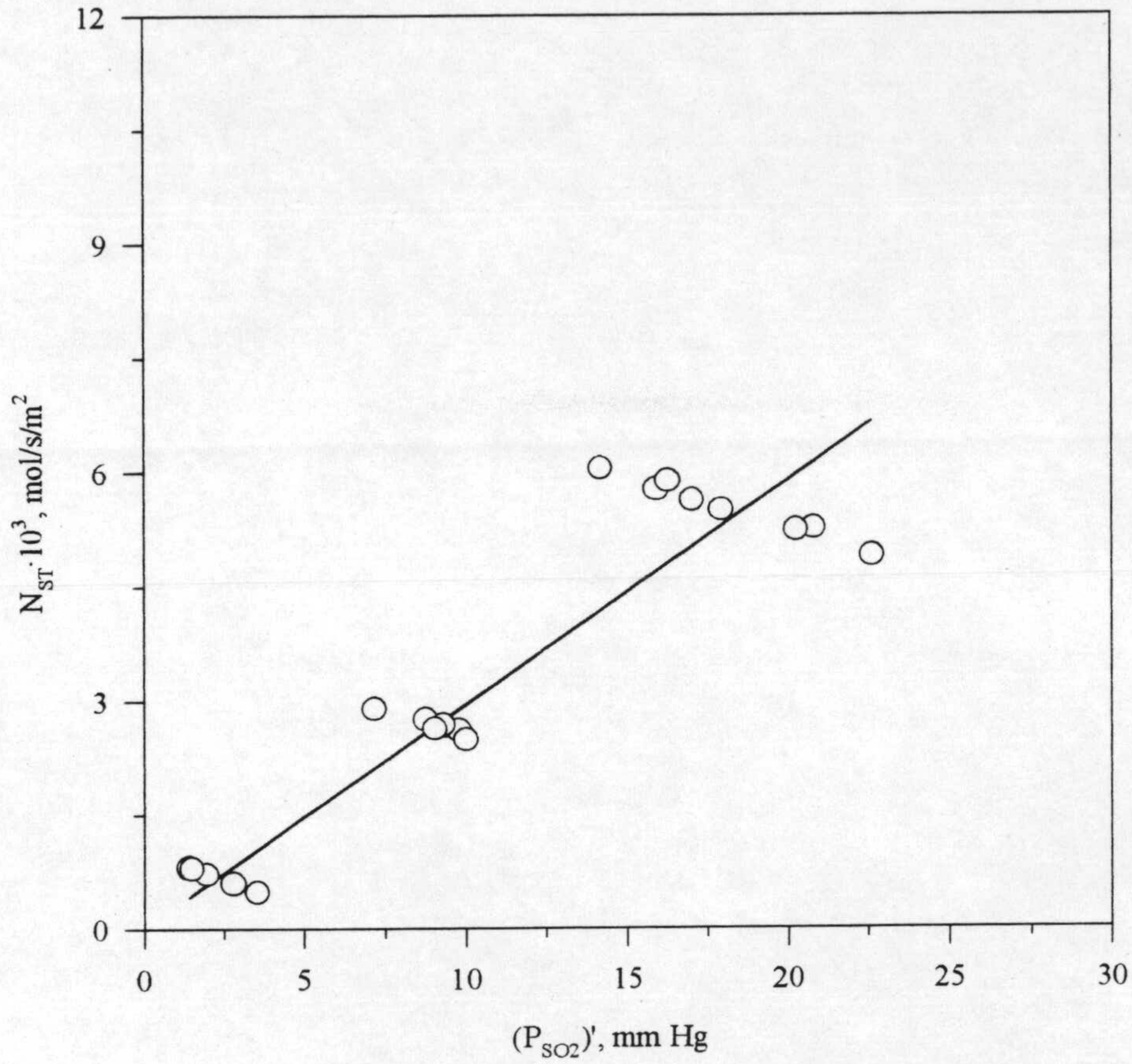


Figura 5.29.- Representación de la densidad de flujo de SO_2 frente a la presión parcial

5.7.- DETERMINACIÓN DEL COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DEL SO_2 EN LA FASE LÍQUIDA

En el Apartado 5.6.4 se ha determinado, para la absorción de mezclas diluidas de SO_2 en disoluciones de NaOH, el coeficiente individual de transferencia de materia, para el reactor y condiciones experimentales utilizadas, cuando el proceso de transporte está controlado por la fase gaseosa; el valor obtenido es:

$$\mathbf{k_g^o = 2{,}945 \cdot 10^{-4}\ mol/s/m^2/(mm\ Hg)}$$

Por otra parte, en la absorción de mezclas diluidas de SO_2 en suspensiones de $CaCO_3$, se ha determinado un coeficiente global de transferencia de materia, referido a la fase gaseosa, empleando una fuerza impulsora igual a la presión parcial en el seno de la fase gas. O sea, para el reactor y condiciones de operación empleados, se ha determinado el valor de:

$$\mathbf{K_g = 6{,}974 \cdot 10^{-5}\ mol/s/m^2/(mm\ Hg)}$$

La comparación entre los dos valores anteriores, k_g° y K_g, pone de manifiesto que, aceptando que el control del proceso global recae en la transferencia del SO_2 y que se cumple la hipótesis de equilibrio interfacial, ambas fases oponen resistencia a la transferencia de materia. A partir de dichos valores es posible estimar el coeficiente individual de transferencia del SO_2 a través de la fase líquida.

Para ello se pueden relacionar los coeficientes individuales y el global mediante la densidad de flujo del SO_2 según

$$N_{ST} = K_g (P_{SO2})' = k_g^\circ [(P_{SO2})' - (P_{SO2})'_i] = k_l^\circ (M_{SO_2})_i \qquad [5.43]$$

y teniendo en cuenta la hipótesis de equilibrio interfacial deducir la solubilidad del SO_2 en la interfase mediante la aplicación de la ley de Henry, definida en la forma establecida en la ecuación [2.38],

$$(M_{SO_2})_i = H\,(P_{SO_2})' \qquad [5.44]$$

que combinada con la ecuación [5.43] permite obtener

$$\frac{1}{K_g} = \frac{1}{k_g^\circ} + \frac{1}{H\,k_l^\circ} \qquad [5.45]$$

y por tanto

$$k_l^\circ = \frac{K_g k_g^\circ}{H (k_g^\circ - K_g)} \qquad [5.46]$$

Para poder aplicar esta ecuación es necesario disponer de la constante de la ley de Henry, H, para cuya estimación se ha utilizado la ecuación [2.38] deducida en la absorción de SO_2 en agua. Esta ecuación se ha aplicado de forma independiente a las temperaturas de 20 y 40 °C utilizando como presión parcial del SO_2 la media de todos los experimentos realizados a cada temperatura. De esta forma se han calculado para k_l° los siguientes valores:

$$k_l^\circ = 4{,}3 \cdot 10^{-5} \text{ m/s a } 20\ ^\circ\text{C}$$
$$k_l^\circ = 8{,}4 \cdot 10^{-5} \text{ m/s a } 40\ ^\circ\text{C}$$

que muestran una influencia apreciable de la temperatura que sin embargo no se pudo determinar para el coeficiente individual de transferencia de materia en la fase gas. Para comprobar si los valores calculados para k_l° en el dispositivo experimental utilizado resultan consistentes se han representado en la figura 5.30 frente a la temperatura a fin de poder compararlos con los correspondientes a una ecuación establecida previamente (Bravo y col., 1992) para absorción de SO_2 en agua, aunque hay que señalar que el reactor utilizado fue el mismo que el del estudio de la absorción simultánea de SO_2 y O_2 y por lo tanto, distinto al que se considera en este apartado y que además la experimentación se realizó a 200 rpm y no a 400 rpm. Se observa en la figura que la concordancia entre la curva a 200 rpm y los valores obtenidos para k_l° a 400 rpm en este apartado es aceptable.

También y a efectos de comparación, en la figura se han incluido los valores estimados a partir del coeficiente de transferencia del oxígeno en los experimentos de absorción simultánea de SO_2 y O_2 en agua realizados en el otro reactor. Para la estimación de k_l° en este caso se han transformado los valores obtenidos para la transferencia de oxígeno en los correspondientes a la transferencia de SO_2 multiplicándolos, en base a la Teoría de la penetración, por la raíz cuadrada de la relación de coeficientes de difusión, D_{SO_2} / D_{O_2}, cuyo valor a 25 °C es de 0,73. De la misma forma se han transformado para su inclusión en la figura 5.30 los valores del coeficiente de transferencia de oxígeno determinados por otros autores, (Pasiuk-Bronikowska y Ziajka, 1985 y Ulrich y col., 1986), en equipos y condiciones análogas a las utilizadas en esta investigación. Cabe resaltar que también en estas comparaciones con los valores transformados de k_l° para el oxígeno existe una coincidencia

aceptable con los establecidos en este apartado para el SO_2, lo que corrobora la hipótesis de que el control del proceso global en la absorción de SO_2 en las suspensiones de $CaCO_3$ y condiciones experimentales empleadas reside en la transferencia del SO_2 a través de ambas fases.

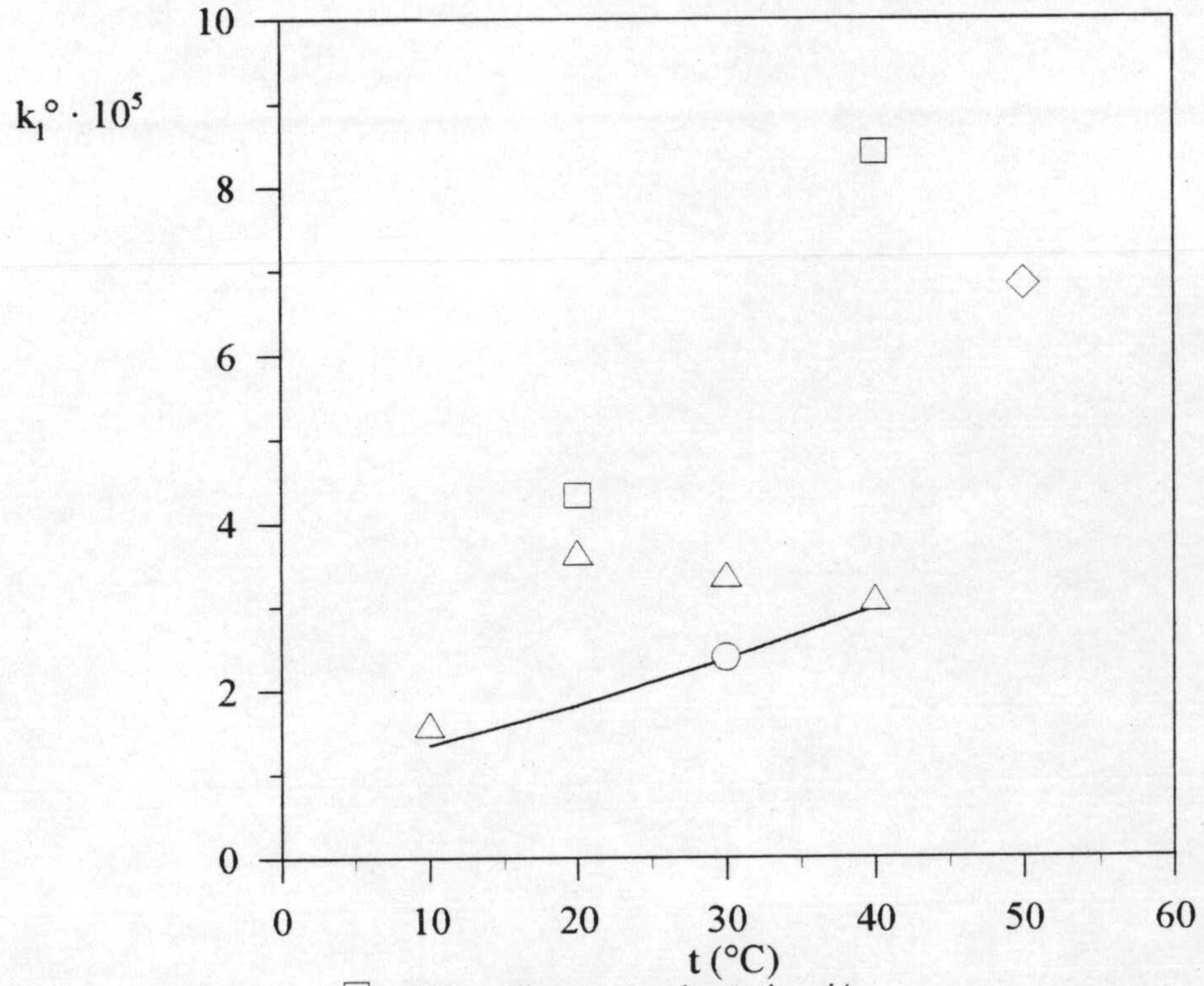


Figura 5.30.- Representación de $k_l°$ frente a la temperatura

6. CONCLUSIONES

Absorción simultánea de SO_2 y O_2 en disoluciones de iones de metales de transición:

1.- En el reactor utilizado, continuo con respecto al gas y discontinuo con respecto al líquido, la concentración de ácido sulfúrico aumenta linealmente con el tiempo mientras que la de SO_2 disuelto permanece prácticamente constante.

2.- Se ha determinado que la etapa cinéticamente controlante del proceso es la absorción del O_2, siendo los órdenes de reacción de 0 y 1 para el SO_2 y O_2 respectivamente.

3.- En las condiciones experimentales ensayadas se han comprobado que el régimen de reacción rápida se alcanza para concentraciones iguales o mayores a 0,025 M de manganeso y 0,05 M de hierro.

4.- El orden de reacción con respecto al manganeso en la absorción simúltanea de SO_2 y O_2 varía desde 0,25 a 1,25 lo que es concordante con los señalados en bibliografia. También se ha relacionado la constante cinética con la temperatura y la concentración de catalizador, obteniéndose que la energía de activación aparente es función de la concentración de catalizador, siendo su valor a concentraciones muy reducidas de 94 kJ/mol y disminuyendo con el aumento de la concentración, lo que es comparable con lo obtenido por otros investigadores.

5.- El estudio comparativo de la actividad catalítica de los metales ensayados pone de manifiesto que a pH ácidos el hierro presenta menor actividad que el manganeso y un orden de reacción unidad para concentraciones inferiores a 0,1 M, observándose un efecto de saturación a partir de esta concentración.

6.- Con respecto al cobre, el valor de la constante cinética aparente obtenida es inferior a la correspondiente a la absorción en agua destilada lo que sugiere un cierto carácter inhibidor, aunque poco significativo.

Absorción de SO_2 en suspensiones de $CaCO_3$:

7.- Se ha desarrollado un procedimiento de cálculo que a partir de los valores del SO_2 total, del $Ca(HSO_3)_2$ precipitado, del pH y del tanto por ciento de desprendimiento de CO_2 permite calcular las concentraciones de todas las especies y reproducir aceptablemente los valores experimentales del carbonato cálcico que permanece sin disolver.

8.- La simulación sobre distintos porcentajes de desprendimiento de CO_2 pone de manifiesto la escasa influencia de esta variable sobre la velocidad de absorción del SO_2.

9.- Los resultados experimentales muestran que la velocidad de absorción disminuye al desaparecer el $CaCO_3$ de la suspensión y que, a partir de ese momento, la concentración de SO_2 en la fase líquida tiende a la saturación.

10.- La densidad de flujo del SO_2 a través de la interfase gas-líquido resulta prácticamente independiente de la temperatura por lo que se puede aceptar que las reacciones son instantáneas y que controla una etapa física.

11.- La densidad de flujo del SO_2 a través de la interfase gas-líquido también resulta prácticamente independiente del tamaño de las partículas de $CaCO_3$ aunque su rango de variación ha sido reducido, y del tanto por ciento en peso de $CaCO_3$ en la suspensión acuosa, por lo que es asumible que la velocidad de disolución del $CaCO_3$ no es cinéticamente controlante.

12.- En base a las dos conclusiones anteriores se ha determinado un coeficiente global de transferencia de SO_2 a través de las fases gaseosa y líquida que, en los intervalos utilizados para las distintas variables ensayadas, resulta prácticamente constante e igual a $6{,}97 \cdot 10^{-5}$ mol/(s·m^2.·mmHg).

13.- Mediante experimentos de absorción de SO_2 en disoluciones de distintas concentraciones de NaOH y a diferentes temperaturas y presiones parciales de SO_2 se ha determinado un coeficiente individual de transferencia del SO_2 a través de la fase gaseosa que también resulta prácticamente constante en los intervalos ensayados con un valor de $2{,}95 \cdot 10^{-4}$ mol/(s·m^2.·mmHg).

14.- A partir de los resultados correspondientes a las dos conclusiones anteriores se ha podido estimar un coeficiente de transferencia del SO_2 a través de la fase líquida, que resulta dependiente de la temperatura y comparable con los coeficientes de transferencia en fase líquida obtenidos para la absorción de SO_2 en agua y de O_2 en disoluciones de catalizadores de la reacción de oxidación del SO_2.

7. APÉNDICES

APÉNDICE 1:

TABLAS DE ABSORCIÓN DE MEZCLAS SO_2 Y O_2 EN DISOLUCIONES DE CATALIZADORES

Los resultados experimentales recogidos en las tablas 4.1 a 4.5 para la absorción simultánea de SO_2 y O_2 con reacción química catalizada, se han determinado a partir de la valoración de SO_2 total y la de sulfatos totales y de las ecuaciones de densidad determinadas experimentalmente, apartado 3.4 de esta Memoria, mediante el procedimiento que se describe en este Apéndice.

Puesto que la absorción de uno o varios solutos en una disolución puede producir en la fase líquida variaciones de volumen y de densidad apreciables, es preciso tener en cuenta dichos efectos en los cálculos de absorción. En ese sentido resulta más simple la utilización de una medida de la concentración que sea independiente de dichos cambios como es la molalidad.

En la absorción simultánea de mezclas SO_2 y O_2 en disoluciones de catalizadores de la reacción de oxidación van a existir simultáneamente tres solutos en disolución: SO_2 disuelto, H_2SO_4 generado y sal catalizadora, todo ello con agua como disolvente. Como caso general se considera el de una disolución acuosa con tres solutos (A, B y C) en la que el compuesto A solo se adiciona inicialmente y los compuestos B y C van modificando su concentración a lo largo del tiempo. La ecuación que relaciona la molalidad y la molaridad, para cada compuesto, es:

$$m_q = \frac{M_q}{c_{AG}} \qquad q = A, B, C \qquad [A1.1]$$

siendo c_{AG} los kilogramos de agua por litro de disolución, que se puede relacionar con la densidad de la disolución mediante:

$$c_{AG} = \rho - M_A Pm_A 10^{-3} - M_B Pm_B 10^{-3} - M_C Pm_C 10^{-3} \qquad [A1.2]$$

Considerando conocidas las fracciones másicas de los compuestos B y C,: X (kg de B / kg de disolución) y Z (kg de C / kg de disolución), las molaridades de estos compuestos vendrán dadas respectivamente por:

$$M_B = \frac{\rho X}{Pm_B 10^{-3}} \qquad [A1.3]$$

$$M_C = \frac{\rho Z}{Pm_C 10^{-3}} \qquad [A1.4]$$

mientras que para el compuesto A adicionado inicialmente, cuya molalidad m_A permanecerá constante, de acuerdo con la ecuación [A1.1], su molaridad será igual a:

$$M_A = m_A \cdot c_{AG} \qquad [A1.5]$$

Sustituyendo las ecuaciones [A1.3] a [A1.5] en la [A1.2] resulta:

$$c_{AG} = \rho - c_{AG} m_A Pm_A 10^{-3} - \rho X - \rho Z \qquad [A1.6]$$

de forma que la fracción másica de agua vendrá dada por:

$$X_{AG} = \frac{c_{AG}}{\rho} = \frac{1 - X - Z}{1 + m_A Pm_A 10^{-3}} \qquad [A1.7]$$

que permite su cálculo a partir de las fracciones másicas de B y C y de la molalidad inicial de A que permanece constante m_A. Esta ecuación aplicada al caso de A igual a una sal catalizadora es la [3.17] de esta Memoria.

La sustitución de las ecuaciones [A1.3] y [A1.4] en la [A1.1] permite determinar la molalidad de los compuestos B y C respectivamente.

En la determinación de ácido sulfúrico el método analítico empleado, Apartado 3.3.2, permite determinar ácido sulfúrico total Y (kg de ácido sulfúrico total por kg de disolución) suma del ácido sulfúrico generado Z (kg de ácido sulfúrico generado por kg de disolución) y el equivalente en ácido sulfúrico del sulfato del catalizador empleado. Puesto que en todos los cálculos anteriores se parte del valor de Z será necesario, en primer lugar, determinarlo a partir del valor de Y obtenido analíticamente. Para relacionar ambas variables se puede partir de la igualdad:

$$\begin{bmatrix}\text{moles de } H_2SO_4 \\ \text{total}\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}\text{moles de } H_2SO_4 \\ \text{generado}\end{bmatrix} + \begin{bmatrix}\text{moles de } H_2SO_4 \\ \text{equivalente}\end{bmatrix} \qquad [A1.8]$$

donde los dos primeros corchetes se pueden evaluar a partir de Y y Z respectivamente y el tercero mediante la molalidad del catalizador de forma que:

$$\frac{Y\ \rho\ V}{Pm_C \cdot 10^{-3}} = \frac{Z\ \rho\ V}{Pm_C \cdot 10^{-3}} + N_s\ m_{AG}\ c_{AG}\ V \qquad [A1.9]$$

donde N_s representa el número de iones sulfato que posee la sal del catalizador. Sustituyendo c_{AG} mediante [A1.7] se deduce:

$$Z = \frac{Y\,(1 + m_A Pm_A 10^{-3}) - (1 - X)\,m_A N_s Pm_C 10^{-3}}{1 + m_A (Pm_A - N_s Pm_C) 10^{-3}} \qquad [A1.10]$$

que permite el cálculo de Z a partir de los valores de las fracciones másicas X e Y obtenidas mediante los métodos analíticos utilizados. La ecuación [A1.10] coincide con la [3.13] de la Memoria si se considera que A es el catalizador empleado y C el ácido sulfúrico.

Dado que en cada experimento realizado se extraen varias muestras del reactor a lo largo del tiempo se define el intervalo de tiempo j como el tiempo transcurrido entre una muestra y la siguiente aunque, evidentemente, el primer intervalo corresponde al existente entre el instante inicial y la primera muestra.

Si se designa por $m_{q,j}$ la molalidad del compuesto q que se absorbe o genera en la fase líquida al final del intervalo de tiempo j el número de moles de ese compuesto absorbidos o generados en cada intervalo de tiempo vendrá dado por:

$$n_{q,j} = (m_{q,j} - m_{q,j-1})\, c_{AG,j}\, V_{f,j} \qquad [A1.11]$$

donde $c_{AG,j}$ y $V_{f,j}$ representan respectivamente los kg de agua por litro y los litros de fase líquida existentes al final del intervalo de tiempo j. Cabe resaltar que en el caso del volumen es necesario especificar que se trata del correspondiente al instante previo a la toma de muestra ya que esta determina una disminución en el volumen de fase líquida que hace no coincidentes $V_{f,j}$ con $V_{i,j+1}$ es decir, el volumen final de un intervalo de tiempo con el inicial del intervalo siguiente.

Para calcular el número de moles absorbidos o generados del compuesto q desde el instante inicial hasta el final del intervalo de tiempo j basta sumar el correspondiente a los diferentes intervalos de tiempo consecutivos existentes, es decir:

$$n_{q,T} = \sum_{j-1}^{j} n_{q,j} = \sum_{j-1}^{j} [(m_{q,j} - m_{q,j-1})\, c_{AG,j}\, V_{f,j}] \qquad [A1.12]$$

de esta forma se han calculado en el caso de q = H_2SO_4 los valores de n_H.

La absorción de uno o varios solutos en una disolución puede producir variaciones de volumen de la fase líquida. Durante cualquier intervalo de tiempo j existirá variación del volumen de fase líquida debido al proceso de absorción de B o generación de C mientras que se mantendrá constante la suma de kg correspondientes al agua y al compuesto A que solo se añade inicialmente de forma que se cumplirá:

$$(\text{kg agua} + \text{kg A})_{i,j} = (\text{kg agua} + \text{kg A})_{f,j} \qquad [A1.13]$$

Ambos miembros de esta ecuación se pueden evaluar como el producto de la suma de las fracciones másicas de agua y de A, (1 - X - Z), por los kg totales de fase líquida, ρ V, de forma que:

$$(1 - X_{j-1} - Z_{j-1})\ \rho_{j-1}\ V_{i,j} = (1 - X_j - Z_j)\ \rho_j\ V_{f,j}$$

[A1.14]

$$V_{f,j} = \frac{(1 - X_{j-1} - Z_{j-1})\ \rho_{j-1}}{(1 - X_j - Z_j)\ \rho_j} V_{i,j}$$

ecuación que permite calcular el volumen final del intervalo de tiempo j a partir del inicial, de las densidades existentes al inicio y al final de dicho intervalo y de los correspondientes datos obtenidos por análisis X y Z, (este último se obtiene mediante Y y la ecuación [A1.12]). En el primer intervalo de tiempo el valor de $V_{i,j}$ corresponde al volumen de fase líquida introducido en el reactor y en los siguientes se tiene que calcular en base al volumen final del intervalo de tiempo anterior y teniendo en cuenta el volumen de muestra retirado, de forma que:

$$V_{i,j} = V_{f,j-1} - \frac{\text{kg de muestra}}{\rho_{j-1}}$$

[A1.15]

donde los kg de muestra son los extraídos del reactor para los análisis de SO_2 total y de H_2SO_4 generado.

A1.1.- Hoja de cálculo empleada en el tratamiento matemático

En la tabla A1.1 se presentan las filas y columnas más importantes de la hoja de cálculo empleada en el tratamiento matemático de los experimentos de absorción de mezclas SO_2 y O_2 en disoluciones de catalizadores de la reacción de oxidación. En ella también se recogen los gráficos y los coeficientes de las ecuaciones de linealización correspondientes a cada uno.

UNIVERSIDAD DE GRANADA
17 JUL. 1997
COMISION DE DOCTORADO

Realizada la introducción de las ecuaciones que permiten determinar concentraciones y cambios de unidades, variación de número de moles de cada soluto y la modificación de volumen que tiene lugar por absorción de un soluto así como por retirada de muestra para análisis es necesario también indicar brevemente como se ha construido la hoja que permite el tratamiento matemático y algunos de los resultados que se obtienen.

Para poder realizar el tratamiento matemático es necesario disponer previamente de las condiciones iniciales de operación como son: temperatura, composición de la disolución inicial, fracción volumétrica de los gases que forman la fase gaseosa, condiciones a que se han determinado los caudales de los gases, presión total en el reactor, ecuación de densidad, número de revoluciones de agitación, superficie interfacial y otras variables que permiten determinar variaciones de presión de vapor en la disolución y la solubilidad y coeficiente de difusión del oxígeno.

Para seguir un movimiento lógico sobre la hoja de cálculo, en las primeras columnas se representan los datos experimentales que corresponden a cada toma de muestra, se determina Z (kg de H_2SO_4 generado por kg total) mediante la ecuación [A1.10], fracción másica de agua (X_{AG}) por la ecuación [A1.7], presión de vapor por la ecuación [3.59], las molalidades de SO_2 absorbido y H_2SO_4 generado por las ecuaciones:

$$m_{SO_2} = \frac{X}{X_{AG}\, Pm_{SO_2}\, 10^{-3}} \quad ; \quad m_{H_2SO_4} = \frac{Z}{X_{AG}\, Pm_{H_2SO_4}\, 10^{-3}} \qquad [A1.16]$$

obtenidas a partir de las [A1.3, 4 y 7] sustituidas en la [A1.1] y asimilando el compuesto B al SO_2 y el C al H_2SO_4. Mediante la densidad, aunque está un poco apartada en la hoja se emplea ahora, y la fracción másica de agua se determinan las molaridades de las columnas siguientes. El volumen inicial y final en el intervalo entre dos tomas de muestra se obtiene por las ecuaciones [A1.14 y 15], el volumen medio corresponde a la media aritmética y los kg de agua por litro de disolución por la

ecuación [A1.7]. El número de moles de H_2SO_4 generado y de SO_2 absorbido se determina con las ecuaciones [A1.11 y 12]. El coeficiente de difusión del oxígeno en la disolución se obtiene, dependiendo de la sal de catalizador empleada, por las ecuaciones del Apartado 3.5.1. La densidad de flujo de absorción a través de la interfase en cada intervalo de tiempo por la ecuación [2.105] y con ella y la ecuación 3.70 la fracción de O_2 en la fase gaseosa dentro del reactor, que permite determinar junto con la presión total y la de vapor las presiones parciales de SO_2 y O_2, modificadas por la absorción que de cada gas se produce. Para determinar la solubilidad de O_2 se emplea la expresión [3.101] donde la constante de la ley de Henry se determina considerando tanto las contribuciones de las especies iónicas como las del gas indicadas por Danckwerts (1970) y Charpentier (1981). Las dos últimas columnas, excepto la densidad, corresponden al tratamiento cinético y representan el sumatorio de la concentración de oxígeno en la interfase por el tiempo del intervalo considerado.

Finalmente, dado que los gráficos y los resultados correspondientes a linealizaciones corresponden a la parte de discusión de resultados y se comentan en el Apartado 4 de esta Memoria, indicar que las medias que aparecen bajo las columnas se han determinado mediante las siguientes ecuaciones:

$$q_{m,0} = \frac{\sum_{j=1}^{j=n} \left(\frac{q_{j-1} + q_j}{2} \right) (t_j - t_{j-1})}{t_n - t_0} \qquad [A1.17]$$

$$q_{m,1} = \frac{\sum_{j=2}^{j=n} \left(\frac{q_{j-1} + q_j}{2} \right) (t_j - t_{j-1})}{t_n - t_1} \qquad [A1.18]$$

dependiendo que se considere el intervalo hasta la primera toma de muestras o no y tomando como caso genérico una variable cualquiera q y siendo t_j el tiempo a que se

realiza cada toma de muestras j que, como se ha indicado anteriormente, también corresponde al tiempo final del intervalo j.

EXPERIMENTOS DE CATÁLISIS CON: **SO4Mn**

Experimento nº 18

																		mm Hg	ºC
														densidad disolución (kg/L):				P_boquilla	T_boquilla
Temperatura	20		dens. agua	0,99823				Presión reactor:	698,7	mm Hg		rho = a0 + a1*m_cat + a2*m_SO2 + a3*m_SO4H2						720	20
molal. catal.	0,200616	mol/kg agua	Relac. SO2/O2	1/9		rpm	400		93,152361	kPa		a0 =	0,005072						
Peso molec.	0,1509996	kg/mol	X_e	0,1		Sup. interf	55	cm2				a1 =	0,128957					Q_volum	Q_molar_total
												a2 =	0,027240					1000	6,56824E-07
Cte. ley Henry agua pura (H0)		548790	mm Hg*L/mol		Contrib. gas (O2) (Danck)		- 0,028	Presión vapor disolución (mm Hg):				a3 =	0,041229					mL/min	kmol/s
Coef. difus. agua pura		2,1124E-05	cm2/s		Contrib. gas (O2) (Charp)		-0,1818	P_v = a_pres + b_pres * (kg SO4H2 tot y eq / kg disol)											
								a_pres =	17,535										
								b_pres =	-9,35			Vol. tubo válv.	0,623	mL					

h tiempo	g muestra SO2	g SO2 / g tot X	g muest SO4H2	g sulf eq /g tot Y	fracc tubo válv	g sulf gen /g tot Z	kg ag / kg tot X_agua	mm Hg P_v disol.	mol/kg ag m_SO2	mol/kg m_SO4H2	mol/L M_catal	mol/L M_ SO2	mol/L M_SO4H2	L V_ini	L V_fin	L V_medio
							0,970598	17,3566			0,20			0,2	0,2	0,2
1	1,5432	0,0160	1,2864	0,0300	0,9	0,01144	0,943963	17,2545	0,264841	0,123679	0,197231	0,260372	0,121592	0,2	0,203212	0,201606
2	1,6936	0,0153	1,3591	0,0338	1,0	0,01530	0,940896	17,2190	0,254080	0,165947	0,196863	0,249327	0,162843	0,199934	0,200307	0,200121
3	1,8755	0,0145	1,2605	0,0389	1,0	0,02049	0,936641	17,1713	0,241888	0,223174	0,196354	0,236749	0,218432	0,196757	0,197268	0,197012
6	2,1007	0,0131	1,4000	0,0475	1,0	0,02923	0,929517	17,0909	0,220208	0,320831	0,195501	0,214594	0,312651	0,193643	0,194488	0,194066
7	1,4564	0,0127	1,2165	0,0516	1,0	0,03340	0,925856	17,0525	0,214329	0,368080	0,195063	0,208396	0,357892	0,190526	0,190954	0,190740
8	1,5568	0,0122	1,2795	0,0554	1,0	0,03726	0,922590	17,0170	0,206619	0,412122	0,194673	0,200498	0,399912	0,187786	0,188163	0,187974
9	2,1319	0,0119	1,2564	0,0597		0,04164	0,918633	16,9768	0,202407	0,462526	0,194199	0,195933	0,447732	0,184843	0,185293	0,185068
							medias --->	con t=0	0,218363	0,265456	0,196071	0,213250	0,258697			**0,193858**
								sin t=0	0,229106	0,290908	**0,195753**	**0,223633**	0,283435			0,192889

h tiempo	kg agua/L c_agua	interv, mol SO4H2 gener	mol SO4H2 total	mol SO2 abs total	cm2/s Coef. dif. O2	kmol/s.m2 Dens. flujo O2	Fracc O2 react 1 - X'	mm Hg P_SO2	P_O2	mm Hg*L/mol H_Danck	H_Charp	Danck [O2]int·1000; mol/L	Charp	Danck S(O2.tj); mol·s/m3	Charp	kg/L densidad
	0,998913				1,96305E-05		0,9	68,1343	613,2091	654947,05	660277,03	0,936273	0,928715			1,029173
1	0,983125	0,024709	0,024709	0,077619	1,93245E-05	6,23962E-07	0,909024	61,9954	619,4501	681367,61	687874,71	0,909128	0,900527	3272,8592	3241,8989	1,041486
2	0,981294	0,008308	0,033017	0,083813	1,92168E-05	2,09806E-07	0,903002	66,1020	615,3790	690920,63	697866,43	0,890665	0,881801	6479,2543	6416,3810	1,042936
3	0,978755	0,011049	0,044066	0,092508	1,90716E-05	2,79017E-07	0,904000	65,4268	616,1019	703997,28	711551,51	0,875148	0,865857	9629,7874	9533,4664	1,044963
6	0,974504	0,018509	0,062575	0,106908	1,88256E-05	1,55800E-07	0,902227	66,6433	614,9658	726735,44	735369,27	0,846203	0,836268	18768,7818	18565,1616	1,048399
7	0,972321	0,008773	0,071348	0,114589	1,87076E-05	2,21532E-07	0,903171	66,0031	615,6443	737894,56	747067,83	0,834326	0,824081	21772,3542	21531,8529	1,050187
8	0,970374	0,008041	0,079389	0,121223	1,85980E-05	2,03068E-07	0,902906	66,1877	615,4953	748423,25	758111,41	0,822389	0,811880	24732,9560	24454,6202	1,051793
9	0,968014	0,009041	0,088430	0,129508	1,84734E-05	2,28303E-07	0,903269	65,9440	615,7792	760568,67	770857,48	0,809630	0,798824	27647,6239	27330,3855	1,053756
							medias --->	con t=0	**1,89659E-05**	2,49128E-07	0,903577	65,7186	615,8443	714203,26	722258,80	0,863574	0,854034
								sin t=0	1,89020E-05	2,41271E-07	0,903460	**65,8003**	**615,7836**	719959,00	728281,67	**0,856183**	**0,846461**

Resultado de la linealización realizada en las tres gráficas

nH=O.O. + 2·Ai·Nb*t

ord. origen	0,01802231	mol
pend=2·Ai·Nb	0,00770497	mol/h
R. cuadrada	0,9960	
nº puntos	7	
dens. flujo O2 por linealización	**1,94570E-04**	mol/s/m2

nH=O.O. + 2·Ai·k*(sumatorio [O2]·/tj)

		Danckwerts	Charpentier	
ord. origen		0,01706646	0,01703366	mol
pend=2·Ai·k		2,52948E-06	2,55955E-06	mol/(mol·s/m3) --> m3/s
R. cuadrada		0,9960	0,9960	
nº puntos		7	7	
	k = E·klº	**0,82782980**	0,83767239	m/h
rég. cinético	k0,c=k*Ai/Vm	0,00652407	0,00660163	1/s
rég. rápido	k0,r=k^2/Db,m	**27,880670**	28,547593	1/s

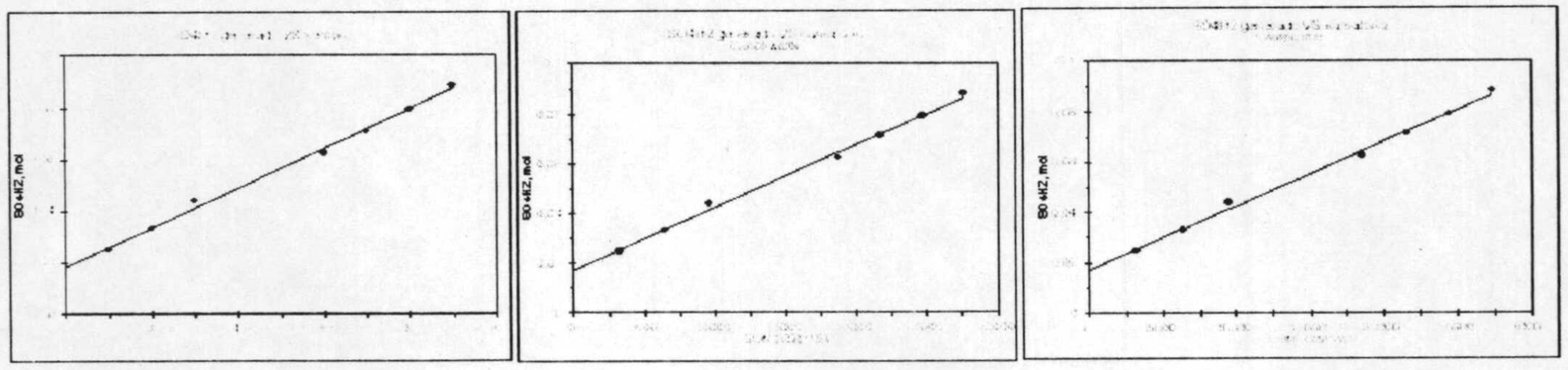


Figura A1.1.- Hoja de cálculo para experimentos de catálisis

APÉNDICE 2:

TABLAS DE ABSORCIÓN DE MEZCLAS SO_2 Y N_2 EN SUSPENSIONES DE CARBONATO CÁLCICO

Los resultados experimentales recogidos en las tablas 5.1 a 5.3 para la absorción simultánea de SO_2 y N_2 en suspensiones de $CaCO_3$ con precipitación de $Ca(HSO_3)_2$, se han determinado a partir del pH, de la valoración de SO_2 total, bisulfito cálcico y carbonato cálcico sólidos y de las ecuaciones de densidad determinadas experimentalmente, apartado 3.4 de esta Memoria, mediante el procedimiento que se describe en este Apéndice.

Al igual que se ha indicado en el Apéndice 1, la absorción de un gas en una disolución provoca un aumento de volumen por lo que se hace necesario emplear medidas de concentración independientes del volumen, como es la molalidad.

Dado que en este tipo de experimentos, donde se absorbe SO_2 y se disuelve $CaCO_3$, existirán los equilibrios correspondientes a la reacción y disociación del SO_2 y CO_2 con el agua será necesario considerar las constantes de equilibrio a dilución infinita, Apartado 3.6, y los coeficientes de actividad en base molal, Apartado 3.7. Aunque el agua también se disocia, debido a que se trabaja a pH reducidos, se desprecia la pequeña concentración que puedan tener los iones OH^- y por ello no se considera su equilibrio de disociación. Considerando las ecuaciones de equilibrio [3.44] a [4.47] las constantes en concentraciones molales son:

$$K'_{1S} = K_{1S} \frac{\gamma_{SL}}{\gamma_{BS}\,\gamma_H} = \frac{m_{BS}\,m_H}{m_{SL}} \qquad [A2.1]$$

$$K'_{2S} = K_{2S} \frac{\gamma_{BS}}{\gamma_{SS}\,\gamma_H} = \frac{m_{SS}\,m_H}{m_{BS}} \qquad [A2.2]$$

$$K'_{1C} = K_{1C} \frac{\gamma_{ACL}}{\gamma_{BC}\,\gamma_H} = \frac{m_{BC}\,m_H}{m_{ACL}} \qquad [A2.3]$$

$$K'_{2C} = K_{2C} \frac{\gamma_{BC}}{\gamma_{CT}\,\gamma_H} = \frac{m_{CT}\,m_H}{m_{BC}} \qquad [A2.4]$$

Establecidas las constantes de equilibrio en concentraciones molales se hace necesario plantear los balances de materia a la disolución y considerando los sólidos de la suspensión. Para ello previamente hay que fijar todas las especies que se encuentran en disolución ya sean iónicas, moleculares o bien como sólidos en suspensión.

Inicialmente, en la suspensión adicionada al reactor solo existe agua y carbonato cálcico, pero parte de este se disuelve debido a la solubilidad, aunque baja, que posee y el pH de la disolución es básico. Por ello, al principio sólo existen, además del agua (AG), las especies: H^+ (H), OH^- (OH), $CaCO_{3,sólido}$ (CC), H_2CO_3 (AC), HCO_3^- (BC), $CO_3^=$ (CT) y Ca^{++} (CD); no se consideran, durante el proceso de absorción, las posibles disociaciones del hidróxido cálcico dado que el catión tiene un carácter ácido muy reducido. Al comenzar el experimento el pH baja bruscamente debido a la absorción de SO_2, gas de carácter ácido, y las nuevas especies que aparecen son: SO_2 libre como H_2SO_3 (SL), HSO_3^- (BS), $SO_3^=$ (SS) y $Ca(HSO_3)_{2,\,sólido}$ (BSC). Con ello y dado que se va a emplear la molalidad para representar la concentración de las especies el número total de variables de que se dispondrá es:

$$m_H,\ m_{CCO},\ m_{CC},\ m_{ACL},\ m_{ACD},\ m_{BC},\ m_{CT},\ m_{CD},\ m_{ST},\ m_{SL},\ m_{BS},\ m_{SS} \text{ y } m_{BSC}$$

donde m_{CC0} representa la molalidad del $CaCO_{3,sólido}$ en la mezcla de partida, ACL el ácido carbónico en disolución y ACD el desprendido y ST el SO_2 total absorbido.

De todas las especies en disolución por análisis solo se determinan las molalidades de SO_2 total, $CaCO_{3,sólido}$ y $Ca(HSO_3)_{2,\,sólido}$ y mediante el pH la molalidad

de los iones hidrógeno. Para aplicar la utilización de variables de concentración, sólo aplicables a disoluciones, para indicar composiciones de sólidos en la mezcla es necesario resaltar que estas sólo se emplean de forma figurada, así la molalidad de sólido representa los moles que hay la en suspensión por kg de agua en la disolución. Por tanto, como variables conocidas tras el análisis de cada muestra se dispondrá de la molalidad de carbonato cálcico inicial, del pH de la disolución y las fracciones másicas de SO_2 total, $CaCO_{3,sólido}$ y $Ca(HSO_3)_{2,\,sólido}$, referidas a la mezcla total extraída del reactor para análisis. La ecuación:

$$m_q = \frac{X_q}{X_{AG}\, Pm_q\, 10^{-3}} \qquad [A2.5]$$

permite determinar las variables:

$$m_H,\ m_{CCO},\ m_{CC},\ m_{ST} \text{ y } m_{BSC}$$

a partir de los datos iniciales de análisis y de la fracción másica de agua, X_{AG}, quedando por determinar:

$$m_{ACL},\ m_{ACD},\ m_{BC},\ m_{CT},\ m_{CD},\ m_{SL},\ m_{BS},\ m_{SS}$$

Como la determinación por análisis de BSC, Apartado 3.3.3, está muy sujeta a errores y el CC se determina por diferencia con el precipitado total recogido, la obtención de esta última variable es muy poco fiable y por ello no es posible emplearlo como dato inicial en el tratamiento matemático y solamente se emplea para compararla con la que se obtiene tras el proceso de cálculo y así verificar su bondad. Por ello el número total de variables a determinar es 9 considerando las 8 anteriores y m_{CC}.

Junto con las constantes de equilibrio, ecuaciones [A2.1] a [A2.4], es necesario plantear los balances de materia a las especies más importantes del sistema y la condición de neutralidad eléctrica a las que haya en disolución:

$$BM\ SO_2 \longrightarrow m_{ST} = m_{SL} + m_{SS} + m_{SB} + 2\, m_{BSC} \qquad [A2.6]$$

$$BM\ CO_3^{=} \longrightarrow m_{CC0} = m_{CC} + m_{CT} + m_{BC} + m_{ACL} + m_{ACD} \qquad [A2.7]$$

$$\text{BM } Ca^{2+} \longrightarrow m_{CC0} = m_{CD} + m_{CC} + m_{BSC} \qquad [A2.8]$$

$$\text{Neutr. eléctrica} \longrightarrow m_{BS} + 2\,m_{SS} + 2\,m_{CT} + m_{BC} = 2\,m_{CD} + m_H \qquad [A2.9]$$

Dado que se dispone de 8 ecuaciones con 9 incógnitas es necesario fijar una variable o bien buscar una nueva ecuación que no sea combinación de las anteriores, esto se ha resuelto mediante el segundo caso donde se ha fijado, Apartado 5.2, una relación entre el ácido carbónico que se desprende, debido a la acidez del medio, y el que se mantiene en disolución:

$$m_{ACD} = D\cdot(m_{CC0} - m_{CC}) \qquad [A2.10]$$

donde D representa el tanto por uno de carbonato cálcico disuelto y por tanto del ácido carbónico máximo que podría formarse y que se fija de antemano.

Planteadas las ecuaciones e incógnitas a emplear puede observarse como las ecuaciones [A2.1], [A2.2] y la [A2.6] forman un sistema cerrado de 3 ecuaciones con 3 incógnitas que tras despejar y combinar permite obtener las siguientes expresiones:

$$m_{SL} = \frac{m_{ST} - 2\,m_{BSC}}{1 + \dfrac{K'_{1S}}{m_H} + \dfrac{K'_{1S}\,K'_{2S}}{m_H^2}} \qquad [A2.11]$$

$$m_{BS} = \frac{K'_{1S}}{m_H}\,m_{SL} \qquad [A2.12]$$

$$m_{SS} = \frac{K'_{1S}\,K'_{2S}}{m_H^2}\,m_{SL} \qquad [A2.13]$$

que permiten determinar las variables:

m_{SL}, m_{BS} y m_{SS}.

Mediante las ecuaciones [A2.3], [A2.4], [A2.7] y [A2.10] se puede despejar la molalidad de ácido carbónico en disolución:

$$m_{ACL} = \frac{(1 - D)\,(m_{CC0} - m_{CC})}{1 + \frac{K'_{1C}}{m_H} + \frac{K'_{1C}\,K'_{2C}}{m_H^2}} \qquad [A2.14]$$

y con esta ecuación se puede determinar m_{CT} y m_{BC}:

$$m_{BC} = \frac{K'_{1C}}{m_H}\, m_{ACL} \qquad [A2.15]$$

$$m_{CT} = \frac{K'_{1C}\,K'_{2C}}{m_H^2}\, m_{ACL} \qquad [A2.16]$$

Como se ha indicado anteriormente, la molalidad de carbonato cálcico sólido (m_{CC}) se considera una incógnita, dada la escasa fiabilidad de la determinada por análisis, hecho que se realiza a partir del balance de materia al ión calcio, ecuación [A2.8]:

$$m_{CC} = m_{CC0} - m_{BSC} - m_{CD} \qquad [A2.17]$$

en la cual como variable desconocida aparece la molalidad de dicho ión (m_{CD}), que a su vez se determina mediante la ecuación [A2.9]:

$$m_{CD} = \frac{m_{BS} + 2\,m_{SS} + \left(\frac{K'_{1C}}{m_H} + 2\,\frac{K'_{1C}\,K'_{2C}}{m_H^2}\right) m_{ACL} - m_H}{2} \qquad [A2.18]$$

Como puede observarse, las ecuaciones [A2.14] a [A2.18] forman un sistema que es necesario resolver por iteración.

En la ecuación [A2.5], que permite determinar la molalidad a partir de datos iniciales, se ha introducido la incógnita X_{AG}, que debe determinarse para poder resolver el sistema anterior. Ello es posible tras plantear la condición de que la suma de las fracciones másicas de todas las especies presentes en la mezcla más la del agua debe ser igual a la unidad ($\Sigma X_q = 1$).

$$X_{AG} + X_{SL} + X_{BS} + X_{SS} + X_H + X_{CC} + X_{CT} + X_{BC} + X_{ACL} + X_{CD} + X_{BSC} = 1 \quad [A2.19]$$

Sustituyendo la ecuación [A2.5], para todas las especies en suspensión, en la [A2.19] y despejando se obtiene:

$$X_{AG} = \frac{1}{1 + \sum_q (m\ Pm\ 10^{-3})} \quad [A2.20]$$

donde el subíndice q representa todas las especies presentes en la suspensión. Ecuación que es necesario resolver simultáneamente con el sistema [A2.14] a [A2.18]. Conocidas las molalidades puede obtenerse la ecuación de densidad, ecuación [3.25], a aplicar en los cálculos posteriores.

Para el cambio de unidades de concentración, molalidad a molaridad, la ecuación utilizada es la [A1.1] combinada con la [A1.7]:

$$M_q = m_q \rho X_{AG} \quad [A2.21]$$

A2.1.- Cambio de volumen en la mezcla

Dado que el objetivo de todo el tratamiento que aquí se expone no es solo determinar las composiciones de todas las especies presentes sino poder utilizarlas para determinar parámetros cinéticos, se hace necesario determinar los cambios de volumen que se producen en la mezcla y en la disolución por absorción de un soluto

(SO_2), disolución de carbonato cálcico y precipitación de bisulfito cálcico; por retirada de muestras para análisis y desprendimiento de CO_2.

Al igual que en el Apéndice 1, se va a considerar el subíndice j como indicativo del número de toma de muestra para análisis y del número de intervalo entre dos tomas de muestras consecutivas. Sean los subíndices i, f el inicio y el de final de un intervalo, respectivamente. Haciendo un balance de materia a toda la mezcla en el reactor, en un intervalo solo se produce la absorción de SO_2 y la desorción de CO_2 de forma que la variación de masa total de mezcla en el reactor (RM) se ajustará a la siguiente expresión:

$$(RM)_{f,j} = (RM)_{i,j} + (g\ SO_2)_j - (g\ CO_2)_j \qquad [A2.22]$$

Para determinar (RM) al comienzo de un intervalo se emplea la masa de final del intervalo anterior menos la retirada de muestras para análisis:

$$(RM)_{i,j} = (RM)_{f,j-1} - (g\ M1)_{j-1} - (g\ M2)_{j-1} \qquad [A2.23]$$

donde M1 corresponde a la toma de muestra para determinar SO_2 total absorbido y M2 para determinar bisulfito cálcico precipitado.

Los dos últimos sumandos de la ecuación [A2.22] se determinan por las siguientes ecuaciones:

$$(g\ SO_2)_j = \{(m_{ST})_j - (m_{ST})_{j-1}\}\ (MAG)_j\ (Pm_{SO2}\ 10^{-3}) \qquad [A2.24]$$

$$(g\ CO_2)_j = \{(m_{ACD})_j - (m_{ACD})_{j-1}\}\ (MAG)_j\ (Pm_{CO2}\ 10^{-3}) \qquad [A2.25]$$

donde MAG corresponde a la masa de agua, g, en el reactor en el intervalo considerado; que puede determinarse por:

$$(MAG)_j - (MAG)_{j-1} - \{(g\ M1)_{j-1} + (g\ M1)_{j-1}\}\ (X_{AG})_{j-1} \qquad [A2.26]$$

Conocida la masa total en el reactor en cada instante es fácil determinar el volumen de mezcla mediante la ecuación de densidad:

$$(V_i')_j = \frac{(RM)_{ij}}{\rho_{j-1}} \quad , \quad (V_f')_j = \frac{(RM)_{fj}}{\rho_j} \quad \rightarrow \quad (V_m')_j = \frac{(V_i')_j + (V_f')_j}{2} \qquad [A2.27]$$

Dado que se está trabajando con una suspensión de sólido en una disolución y que como se ha indicado anteriormente al referirnos a composiciones de sólidos las variables tienen carácter figurado, la ecuación de densidad determinada indica la masa total que corresponde al volumen total de suspensión y por ello los volúmenes determinados mediante la ecuación [A2.27] representan el total de mezcla. Estos valores deben corregirse para considerar únicamente el volumen de disolución y no el aumento debido al sólido presente:

$$(V_i)_j = (V_i')_j - (V_{CC})_{j-1} - (V_{BSC})_{j-1} = (V_i')_j - \frac{(m_{CC})_{j-1}\,(Pm_{CC}\,10^{-3})\,(MAG)_j}{\rho_{CC}} - \frac{(m_{BSC})_{j-1}\,(Pm_{BSC}\,10^{-3})\,(MAG)_j}{\rho_{BSC}} \qquad [A2.28]$$

$$(V_f)_j = (V_f')_j - (V_{CC})_j - (V_{BSC})_j = (V_f')_j - \frac{(m_{CC})_j\,(Pm_{CC}\,10^{-3})\,(MAG)_j}{\rho_{CC}} - \frac{(m_{BSC})_j\,(Pm_{BSC}\,10^{-3})\,(MAG)_j}{\rho_{BSC}} \qquad [A2.29]$$

Determinado el volumen de suspensión, ecuación [A2.27], y de disolución en el reactor, ecuaciones [A2.28 y 29] puede calcularse los kg de agua por litro de disolución, c_{AG}:

$$c_{AG} = \frac{\rho_j\,(X_{AG})_j\,(V_f')_j}{(V_f)_j} \qquad [A2.30]$$

y la molaridad de todas las especies en disolución; para los sólidos, representa el número de moles dividido por volumen de disolución:

$$M_q = m_q c_{AG} \qquad [A2.31]$$

Ecuación similar a la [A1.1] pero que en este caso se consideran los sólidos en suspensión.

A2.2.- Hoja de cálculo empleada en el tratamiento matemático

En la tabla A2.1 se presenta, como ejemplo, una parte de la hoja de cálculo empleada para uno de los experimentos de absorción de SO_2 en suspensiones de $CaCO_3$. Aparte de los datos iniciales que aparecen en la cabecera de la tabla debe indicarse que en otras zonas, no presentadas, se localizan las ecuaciones de cálculo de las constantes de equilibrio en concentraciones molales a la temperatura de operación, los pesos moleculares de todas las especies, los coeficientes y parámetros de cada ión necesarios para resolver la ecuación de Debye-Hückel, ecuación [3.51], a la temperatura empleada, la tabla correspondiente al cálculo de todos los coeficientes de actividad y una columna sobre la que se realiza la iteración para determinar el valor de X_{AG}, ecuación [A2.20], que iguale el pH experimental con el que se calcula tras la iteración.

En la hoja que se presenta en la tabla A2.1 todas las columnas se determinan mediante las ecuaciones presentadas en este Apéndice excepto la fuerza iónica de la disolución que se obtiene, para concentraciones molales por la ecuación siguiente:

$$FI = \frac{m_{BS} + m_H + 4\,m_{SS} + 4\,m_{CD} + 4\,m_{CT} + m_{BC}}{2} \qquad [A2.32]$$

Ecuación empleada para determinar los coeficientes de actividad de cada especie.

Por otra parte, conocida la presión y temperatura de los gases que forman la mezcla, se ha calculado el caudal molar de gas a la entrada del reactor y la fracción molar de SO_2. Por linealización del número de moles de SO_2 total absorbido en el tiempo se determina la velocidad molar media de absorción y como es conocido el caudal molar de ambos gases, SO_2 y N_2, que entra al reactor es posible determinar la fracción másica de SO_2 en el interior del reactor y por tanto la presión parcial. Para determinar el caudal de absorción solo se ajustan mediante regresión lineal los puntos desde la primera toma de muestra hasta la correspondiente a la anterior a que todo el $CaCO_3$ se haya disuelto, en aquellos experimentos donde se disuelva todo.

ABSORCIÓN DE MEZCLAS SO2-N2 EN SUSPENSIONES DE CO3Ca

EXPERIMENTO 11

% SO2 en gas =	8,00%		% CO3Ca en suspens. =	1,00%		Temp. (C) =	20	dens. agua, kg/L	0,99823
Agit (rpm) =	400		P. atm. (mm Hg) =	710		P. react. (mm Hg) =	4	A (gamma)	0,5066
V_agua (ml) =	700		dens_agua 20 C (g/ml)=	0,99823		Tamaño sólido (micras) =	<25	B (gamma)	0,3279
masa_agua (g) =		698,761	% real de sólido inicial =		0,9901%				
masa_CO3Ca (g) =		6,9876	molalid. CO3Ca inicial=		9,99106E-02	x_CT (g Ca++/g total)=		3,96477E-03	

CO2 % desprendido
50,00%
P.vap.ag, mm Hg
17,535

Deben dividirse por 2 (como SO3Ca)
Calculados con Pm y no con Peq

(min) Tiempo	inicial g/ml densidad	inicial pH	inicial (g) m_1anál.	inicial (g SO2/g tot) x(ST)	inicial (g) m_2anál.	inicial (g) m_pp_2anál.	inicial (g BSC/g tot) x_BSC	inicial (g CO3Ca/g tot) x_CC	x_H2O	pH_cal	x(ST)	x_SC
	1,00419	9,48						0,00990	0,99010			
15		3,23	0,96	0,00569	0,7768	0,0066	0,00141	0,00709	0,98554	3,230	0,011370	3,349E-03
30		3,05	1,3734	0,00764	4,3209	0,0269	0,00156	0,00467	0,98261	3,050	0,015280	3,708E-03
45		3,14	1,481	0,00929	3,092	0,0126	0,00218	0,00189	0,98089	3,140	0,018570	5,182E-03
60		3,2	1,123	0,01145	2,563	0,0084	0,00245	0,00083	0,97878	3,200	0,022900	5,818E-03
120		2,54	1,136	0,01508	2,2476	0,0025	0,00279	-0,00168	0,97587	2,540	0,030160	6,634E-03
180		2,07	0,843	0,02018	2,9775	0,0008	0,00311	-0,00284	0,97514	2,070	0,040350	7,381E-03
240	1,00532	1,91	1,179	0,01920	1,1628	0,0001	0,00345	-0,00336	0,97288	1,910	0,038400	8,200E-03

Tiempo	M_HC	M_ST	M_BSC	M_SL	M_BS	M_SS	M_CD	M_CC (calc)	M_ACL	M_CT	M_BC	FI
	3,316854E-10							9,970614E-02				1,039104E-05
15	7,127978E-04	8,960054E-02	7,036321E-03	1,703652E-03	7,380590E-02	1,834702E-05	3,657509E-02	5,580813E-02	2,178529E-02	3,182754E-12	2,041618E-05	1,104564E-01
30	1,093491E-03	1,204922E-01	7,795710E-03	3,412186E-03	1,014704E-01	1,816208E-05	5,021593E-02	4,117761E-02	2,898717E-02	2,093116E-12	1,864717E-05	1,517595E-01
45	8,956285E-04	1,465034E-01	1,089968E-02	3,242204E-03	1,214337E-01	2,813144E-05	6,031157E-02	2,784965E-02	3,557680E-02	4,187667E-12	2,882474E-05	1,818585E-01
60	7,876631E-04	1,807765E-01	1,224505E-02	3,441940E-03	1,528010E-01	4,342099E-05	7,607126E-02	1,059320E-02	4,411579E-02	7,549967E-12	4,236600E-05	2,290449E-01
120	3,620498E-03	2,387621E-01	1,400199E-02	1,755318E-02	1,733841E-01	1,116115E-05	8,489294E-02					2,583105E-01
180	1,073856E-02	3,211441E-01	1,566217E-02	5,338087E-02	1,781073E-01	3,894923E-06	8,368827E-02					2,618073E-01
240	1,546953E-02	3,053306E-01	1,738335E-02	7,721724E-02	1,787473E-01	2,702644E-06	8,164156E-02					2,603969E-01

Tiempo	m_HC	m_ST	m_BSC	m_SL	m_BS	m_SS	m_CD	m_CC	m_ACL	m_CT	m_BC	FI
	3,32366E-10							9,99106E-02				1,03698E-05
15	7,16318E-04	9,00431E-02	7,07107E-03	1,71207E-03	7,41704E-02	1,84376E-05	3,67557E-02	5,60838E-02	2,18929E-02	3,19847E-12	2,05173E-05	1,11002E-01
30	1,10144E-03	1,21368E-01	7,85240E-03	3,43700E-03	1,02208E-01	1,82942E-05	5,05811E-02	4,14771E-02	2,91980E-02	2,10834E-12	1,87831E-05	1,52863E-01
45	9,03310E-04	1,47760E-01	1,09932E-02	3,27001E-03	1,22475E-01	2,83727E-05	6,08289E-02	2,80885E-02	3,58819E-02	4,22359E-12	2,90725E-05	1,83418E-01
60	7,95635E-04	1,82606E-01	1,23690E-02	3,47678E-03	1,54348E-01	4,38604E-05	7,68412E-02	1,07004E-02	4,45623E-02	7,62638E-12	4,27955E-05	2,31363E-01
120	3,65768E-03	2,41214E-01	1,41458E-02	1,77334E-02	1,75165E-01	1,12758E-05	8,57648E-02					2,60963E-01
180	1,07991E-02	3,22955E-01	1,57505E-02	5,36818E-02	1,79111E-01	3,91688E-06	8,41601E-02					2,63283E-01
240	1,56079E-02	3,08062E-01	1,75388E-02	7,79079E-02	1,80346E-01	2,72682E-06	8,23718E-02					2,62726E-01

Figura A2.1.- Hoja de cálculo para experimentos de suspensiones

Experimento 11

Tiempo	agua, g	m_ACD m_CO3H2_des	SO2 abs., mol	CO2_despr, g	MASA TOTAL (RM)if, g	Solo disolución Vii, mL	Vif, mL	Vim, L	min/L Sumatorio	análisis (exp) M_CC (inic)	agua / disolución Ca, kg/L	mezcla total con ajuste cero densidad, kg/L	mezcla total sin ajuste cero densidad, kg/L
	698,7610				705,74860	700,1938	700,1938	0,700194		9,97061E-02	0,99795370	1,0042351	1,0020290
15	698,7610	0,021913	0,00576841	0,673891	709,10545	700,1938	702,3034	0,701249	21,390417	7,14941E-02	0,99508528	1,0070369	0,9993554
30	697,0493	0,029217	0,00777520	0,224046	708,54344	700,5833	701,2857	0,700934	42,790420	4,70933E-02	0,99278046	1,0081776	0,9986395
45	691,4540	0,035911	0,00946592	0,203712	703,81448	695,6497	696,2840	0,695967	64,343170	1,91326E-02	0,99149579	1,0088850	0,9977114
60	686,9684	0,044605	0,01169826	0,262851	700,51217	691,7599	692,5854	0,692173	86,014064	8,37978E-03	0,98998049	1,0100469	0,9967936
120	683,3607	0,099911	0,01545286	1,663295	697,72862	688,9411	687,8861	0,688414	173,170973	-1,70175E-02	0,98983439	1,0131567	0,9964191
180	680,0587	0,099911	0,02068938		697,90617	684,5502	684,3917	0,684471	260,829914	-2,89063E-02	0,99439348	1,0184573	0,9968838
240	676,3332	0,099911	0,01973528		693,44038	680,6452	680,6660	0,680656	348,980220	-3,42459E-02	0,99113528	1,0173334	0,9965812

pendientes de (ST)/CC = 2,01 Con estos líneas figura superior

		a	b	r^2	puntos ajuste				a	b	r^2	puntos ajuste
	y = M_ST; (+)	5,97621E-02	1,39054E-03	0,997564	4	y = a+b*(x)		y = M_ST; (*)	2,40034E-02	1,94537E-03	0,923667	5
+ Sin (0,0)	y = M_CCdis; (	2,87553E-02	6,91601E-04	0,997423	4	x = sumatorio	* Con (0,0)	y = M_CCdis; (	1,15496E-02	9,58563E-04	0,926886	5
	y = M_BSC (+)	4,82986E-03	8,69651E-05	0,950205	4			y = M_BSC (*)	1,93991E-03	1,31805E-04	0,886409	5

Pgas	740	n/V=P/RT; kmol/m3			
Tgas	17	0,0409229			
Preact, mm Hg	Pv agua, mm Hg	Q entra, m3/mi	kmol/min		
714	**17,535**	1,00E-03	4,09229E-05	N2 entra, kmol/min	3,76491E-05
	% SO2				
Temperatura, C	fijado	**8,0%**	***Calculados ->***	SO2 entra, kmol/min	
20	obtenido	**8,00%**	***SO2 Obtenido***		3,27383E-06

densidad SO2 reactor
2,5036 kg/m3
0,0390810 kmol/m3

MEDIAS	4	puntos alineados
SO2 abs.	1,29868E-07	kmol/min
SO2 sale	3,14397E-06	
X' SO2g react.	0,0770711	
P_SO2 react.	53,6773	mm Hg

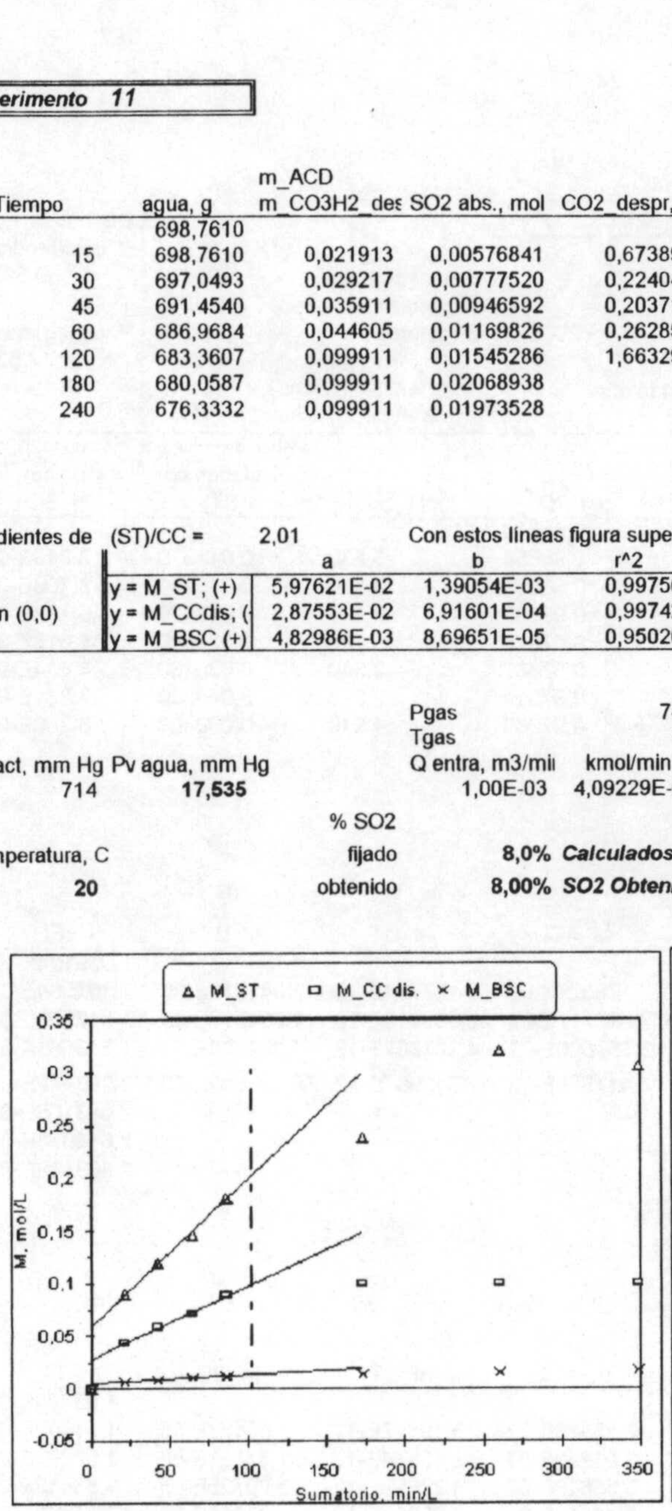
Momento al que se disuelve todo el CO3Ca

Tiempo, min
71,590611

Sumatorio, min/L
102,589259

SO2 libre según P. parcial
53,6773 mm Hg
7,1564E-02 bar
m_SL
1,179690E-01

M_SL (Ca de 1ª toma)
1,173892E-01



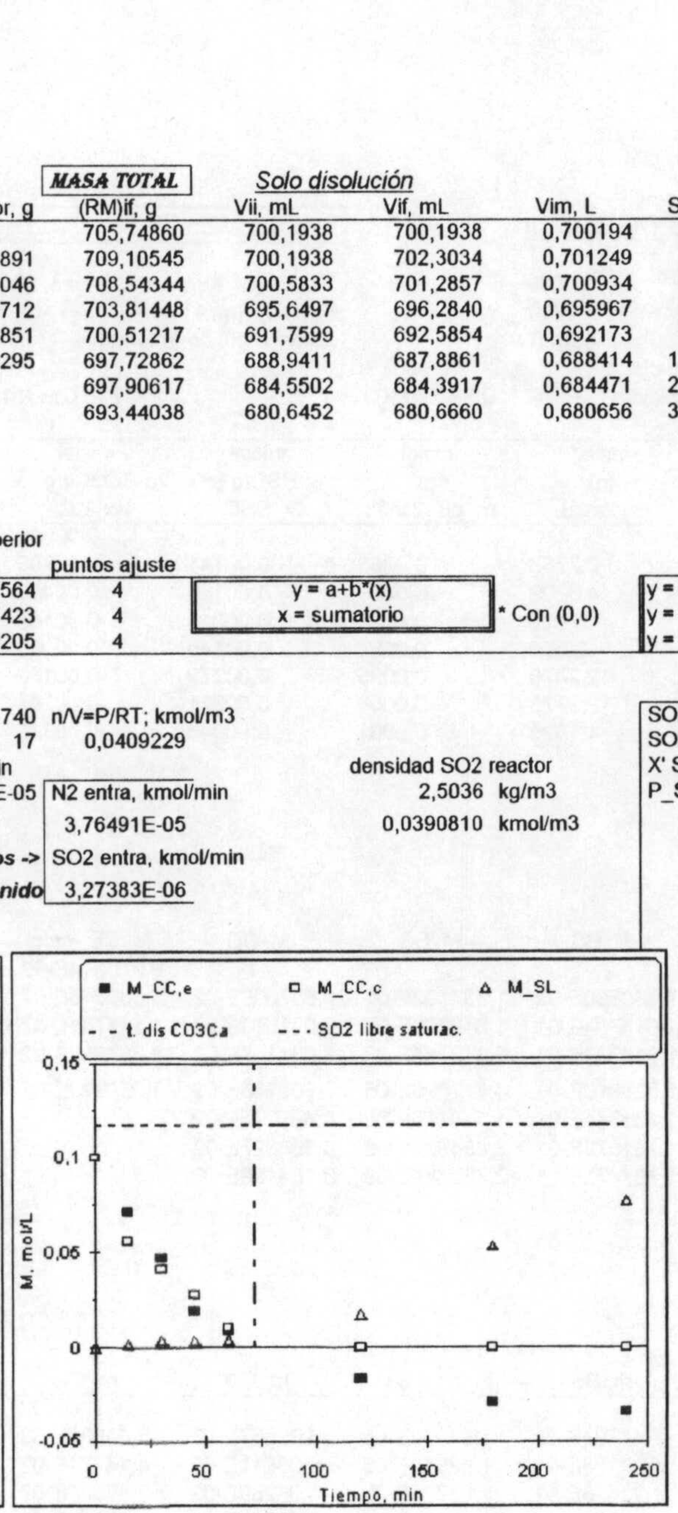


Figura A2.1.- (Continuación)

APÉNDICE 3:

TABLAS DE ABSORCIÓN DE MEZCLAS $SO_2 + N_2$ EN DISOLUCIONES DE NaOH

Para poder obtener las tablas de absorción de mezclas $SO_2 + N_2$ en disoluciones de NaOH es necesario considerar la reacción instantánea que tiene lugar entre el SO_2, gas de carácter ácido, y el NaOH cuya estequiometría se ajusta a la siguiente ecuación

$$2\ NaOH + SO_2 + H_2O \longrightarrow Na_2SO_3 + 2\ H_2O \qquad [A3.1]$$

de la cual se pueden deducir los pesos equivalentes (PE) del NaOH (HS) y SO_2 (SO2) a partir de los respectivos pesos moleculares (PM)

$$PE_{HS} = PM_{HS} \quad ; \quad PE_{SO2} = \frac{PM_{SO2}}{2} \qquad [A3.2]$$

Como datos iniciales comunes en cada experimento se dispondrá de la densidad del agua a la temperatura de operación, volumen (V), normalidad (N) y densidad (ρ) de la disolución inicial, normalidad de la disolución de HCl; ecuación de calibrado del espectrofotómetro, Apartado 3.3.2, y volumen final a que se diluyen las muestras tomadas para análisis de SO_2 mediante espectrofotometría de suspensiones de $BaSO_4$; ecuaciones de densidad, Apartado 3.4.3, empleadas en los cálculos de cada método analítico, respectivamente; presión total en el reactor, presión de vapor del agua a la temperatura de operación, presión y temperatura de los gases SO_2 y N_2 en sus respectivas boquillas para medida de caudal, caudal total y porcentaje de SO_2 en la corriente gaseosa.

En la Tabla A3.1 se muestra, como ejemplo, los resultados más importantes de un experimento obtenidos mediante la hoja de cálculo utilizada para el tratamiento matemático de toda la serie de experimentos de absorción de mezclas SO_2 y N_2 en disoluciones de NaOH. Dado que el análisis de SO_2 absorbido se realiza

por dos métodos diferentes, Apartado 3.3.2 y 3.3.4, el tratamiento realizado ha sido individual para cada método analítico, como puede observarse.

Para indicar el proceso de cálculo se van a mostrar las ecuaciones empleadas en cuatro grupos diferenciados: disolución inicial, análisis de NaOH con HCl, análisis de SO_2 total mediante la formación de cristales de $BaSO_4$ y determinación de la presión parcial de SO_2 en la fase gaseosa. En todo caso, se va a considerar un contador de tomas de muestra (j) que a su vez va a servir para indicarnos un intervalo de tiempo entre dos tomas de muestra consecutivas, de tal forma que un intervalo genérico j será el correspondiente al tiempo transcurrido entre el momento siguiente a la toma j-1 y el inmediatamente anterior a la toma j. Sea (i) el inicio del intervalo de tiempo j, instante inmediatamente posterior a las tomas de muestra para análisis, y (f) el final de dicho intervalo, instante inmediatamente anterior a las tomas de muestra para análisis.

a.- Disolución inicial

Para el tiempo cero de la disolución en el interior del reactor j tomará el valor cero (j=0). Los valores de la disolución inicial, filas de tiempo cero para ambos análisis, se han obtenido mediante las ecuaciones siguientes: la masa total (RM) de disolución (d) que se introduce en el reactor se determina mediante el volumen (V) añadido y la densidad (ρ) de dicha disolución:

$$(RM)_{d,0} = V_{d,0} \cdot \rho_{d,0} \qquad [A3.3]$$

masa de hidróxido sódico (HS),

$$(RM)_{HS,0} = V_{HS,0} \cdot N_{HS,0} \cdot PE_{HS} \qquad [A3.4]$$

y masa de agua (AG).

$$(RM)_{AG,0} = V_{d,0} \cdot (\rho_{d,0} - N_{HS,0} \cdot PE_{HS}) \qquad [A3.5]$$

El resto de columnas se obtienen a partir de las ecuaciones [A3.3] a [A3.5].

b.- Análisis de NaOH con HCl

Los datos experimentales iniciales correspondientes a todos los tiempos de toma de muestras, para este tipo de análisis, se encuentran tabulados entre las columnas A y D y las filas 8 y 19; en las restantes columnas se incluyen los valores calculados a partir de los datos iniciales y de la disolución inicial mediante las ecuaciones que a continuación se indican.

- Inicio del intervalo j: La masa de disolución se determina con la presente al final del intervalo anterior menos la extraída para análisis con HCl (C) o como sulfatos totales (S):

$$(RM)_{dj,i} = (RM)_{dj-1,f} - (MA)_{C,j-1} - (MA)_{S,j-1} \qquad [A3.6]$$

La masa de hidróxido sódico y de SO_2 total se determina de forma similar a la ecuación [A3.6] solo que al ser dos muestras retiradas y como por cada una se determina una composición, aunque muy parecida, diferente se emplea la composición determinada en este análisis, con HCl, aún con la masa retirada para el otro análisis, de esta forma el posible error analítico solo se aplica a los resultados de ese análisis.

- El SO_2 determinado por análisis de la muestra retirada en j, según la estequiometría de la reacción mostrada en la ecuación [A3.1], se presenta en forma de fracción másica, X1, de la masa total en el reactor, que posteriormente permite determinar la masa total al final del intervalo y por diferencia con el inicio el que se ha absorbido en dicho intervalo.

- Final del intervalo j: Calculado por análisis el SO_2 al final del intervalo y la masa de NaOH la masa de disolución será la de inicio de intervalo más la de SO_2 absorbido y la de agua, que no se modifica en el transcurso de un intervalo,

corresponderá a la del intervalo anterior (j-1) menos la retirada en dicho intervalo (j-1). La fracción másica de NaOH y las molalidades se obtienen directamente de las masas anteriores.

- Determinada la densidad de disolución, ecuación [3.28], en función de las molalidades puede determinarse el volumen al inicio de un intervalo j mediante la masa de disolución y la densidad de final del intervalo j-1 y la de final con la densidad de final del intervalo j. El sumatorio de intervalos de tiempo divididos por el volumen medio es obvio y los kg de agua por litro de disolución se determina en el momento que se obtienen la molalidades, al final del intervalo. La molaridad se obtiene mediante la ecuación [A2.31].

c.- Análisis de SO_2 total mediante turbidimetría como sulfatos totales

Excepto por el método analítico todos los cálculos son similares a los indicados en el grupo anterior, análisis con HCl.

d.- Determinación de la presión parcial de SO_2 en la fase gaseosa en el reactor

Conocidas las condiciones de presión y temperatura en las boquillas a que se han fijado los caudales, para conseguir el porcentaje de SO_2 deseado y un caudal total de 1000 cm^3/min de ambos gases, se determina el número de moles de cada uno y con ellos la fracción molar a la entrada del reactor. Como debido a la absorción la proporción se modifica en el interior del reactor es necesario determinar la nueva fracción molar y con ella la presión parcial. En cada intervalo se determina el caudal de absorción, en kmol/min, a partir de la masa absorbida y el tiempo transcurrido y como se conoce el caudal molar de entrada por diferencia se determina el de salida que es el existente en el interior del reactor, supuesto mezcla perfecta en la fase gaseosa. La fracción molar en el reactor es determinable con los caudales molares de salida de ambos gases y la presión parcial a partir de la presión total en el reactor menos la de vapor de la

disolución, esta se determina a partir de la molalidad de NaOH mediante la ecuación [3.81].

En los cálculos de cinética de absorción se emplea la presión parcial media de SO_2 en el seno del rector determinable a partir de la fracción molar y de la presión de vapor medias. La fracción molar se obtiene tras determinar un flujo de absorción medio correspondiente a la pendiente de la línea obtenida tras correlacionar los moles totales de SO_2 absorbido con el tiempo.

Tipo de experimento: ABSORCION EN NaOH

características: 8% SO2-0,5N-20°C-400 rpm

fecha:

experimento nº: 3

densid. agua: 0,99823

V.dis.in., L: 0,7

Vol. final dilución, cm3: 500

Area(PPM^b: a: 1,693E-03

b: 1,4141

dens. final: 1,019373

Norm. NaOH: 0,545 eq/L

nii: 0,548276 mol/kg ag.

dens. inicial: 1,015823 kg/L

Norm. HCl: 0,1022 eq/L

t, min		V_ClH, ml	m1, g	INICIO kg	sin reacc., kg	kg	kg NaOH / kg tot. dis.	abs. interv. kg	FINAL kg	sin reacc., kg	kg	kg	kg SO_2 / kg tot. dis.
TIEMPO	pH	V. HCl	g. muestra	Masa disol.	Masa NaOH	Masa SO2	X1	Masa SO2	Masa SO2	Masa NaOH	Masa agua	Masa disol.	X2
	13,73			0,711076	0,01525888	--	0,0214589	--	--	0,01525888	0,695817	0,711076	
5,0	13,73	11,0	2,2910	0,711076	0,01525888		0,0196267	0,00102715	0,00102715	0,01397622	0,695817	0,712103	0,00144242
10,0	13,71	2,2	0,4831	0,708611	0,01390768	0,00102211	0,0186151	0,00056560	0,00158772	0,01320138	0,692399	0,709177	0,00223882
15,0	13,69	8,8	2,0760	0,706372	0,01314916	0,00158144	0,0173274	0,00071839	0,00229983	0,01225206	0,689652	0,707090	0,00325252
20,0	13,64	4,5	1,1360	0,703633	0,01219216	0,00228858	0,0161925	0,00063133	0,00291991	0,01140379	0,686266	0,704265	0,00414604
30,0	13,55	3,5	1,0167	0,701080	0,01135222	0,00290671	0,0140720	0,00117724	0,00408395	0,00988213	0,683147	0,702257	0,00581546
40,0	13,44	5,9	2,3570	0,699264	0,00984000	0,00406654	0,0102323	0,00213262	0,00619916	0,00717687	0,680212	0,701396	0,00883831
50,0	13,33	3,1	1,3840	0,698017	0,00714229	0,00616929	0,0091560	0,00059723	0,00676652	0,00639650	0,676898	0,698614	0,00968563
60,0	13,22	2,6	1,7414	0,695836	0,00637106	0,00673961	0,0061031	0,00169283	0,00843244	0,00425712	0,674172	0,697529	0,01208902

				INICIO kg	sin reacc., kg	kg	kg SO_2 / kg tot. dis.	abs. interv. kg	FINAL kg	sin reacc., kg	kg	kg	kg NaOH / kg tot. dis.
TIEMPO	A	ppm	g. muestra	Masa disol.	Masa NaOH	Masa SO2	Y2	Masa SO2	Masa SO2	Masa NaOH	Masa agua	Masa disol.	Y1
				0,711076	0,01525888	--		--	--	0,01525888	0,695817	0,711076	0,0214589
5,0		3,7036	1,2010	0,711076	0,01525888		0,001028	0,00073192	0,00073192	0,01434489	0,695817	0,711808	0,0201527
10,0	0,0730	14,3211	2,3220	0,708316	0,01427451	0,00072833	0,002057	0,00072983	0,00145816	0,01336313	0,692399	0,709046	0,0188466
15,0	0,0495	10,8809	1,3809	0,706241	0,01331026	0,00145239	0,002627	0,00040422	0,00185661	0,01280549	0,689653	0,706645	0,0181215
20,0		26,9287	2,0486	0,703188	0,01274284	0,00184753	0,004383	0,00124001	0,00308754	0,01119437	0,686268	0,704428	0,0158914
30,0	0,2730	36,3972	1,9770	0,701243	0,01114376	0,00307358	0,006139	0,00123876	0,00431234	0,00959684	0,683148	0,702482	0,0136613
40,0	0,1642	25,4058	1,0220	0,699489	0,00955594	0,00429397	0,008289	0,00151663	0,00581060	0,00766204	0,680213	0,701005	0,0109301
50,0	0,3753	45,5836	1,3941	0,697626	0,00762510	0,00578259	0,010903	0,00184348	0,00762607	0,00532303	0,676899	0,699470	0,0076101
60,0	0,3940	47,1783	1,2250	0,696692	0,00530189	0,00759578	0,012842	0,00136851	0,00896430	0,00359294	0,674172	0,698060	0,0051470

análisis de NaOH

ERR t, min			RETIRADO sin reacc., g	g	g	kg/L
TIEMPO	m. NaOH	m. SO2	Masa NaOH	Masa SO2	Masa agua	densidad
	0,548276	--	--	--	--	1,018848
5	0,502188	0,0230441	0,0449647	0,0033046	2,2427307	1,019257
10	0,476689	0,0357963	0,0089929	0,0010816	0,4730255	1,019483
15	0,444172	0,0520579	0,0359718	0,0067522	2,0332760	1,019771
20	0,415459	0,0664198	0,0183947	0,0047099	1,1128954	1,020026
30	0,361667	0,0933227	0,0143070	0,0059126	0,9964805	1,020503
40	0,263792	0,1422687	0,0241174	0,0208319	2,3120507	1,021371
50	0,236260	0,1560499	0,0126719	0,0134049	1,3579232	1,021617
60	0,157876	0,1952557	0,0106280	0,0210518	1,7097202	1,022312

análisis de SO4=

			RETIRADO sin reacc., g	g	g	kg/L
	m. NaOH	m. SO2	Masa NaOH	Masa SO2	Masa agua	densidad
	0,548276	--	--	--	--	1,018782
	0,515435	0,0164206	0,0242035	0,0012349	1,1755616	1,019161
	0,482529	0,0328753	0,0437619	0,0047752	2,2734629	1,019372
	0,464235	0,0420254	0,0250240	0,0036281	1,3522479	1,019640
	0,407829	0,0702328	0,0325552	0,0089791	2,0070657	1,019877
	0,351225	0,0985417	0,0270085	0,0121363	1,9378553	1,020321
	0,281625	0,1333512	0,0111705	0,0084713	1,0023582	1,021128
	0,196611	0,1758726	0,0106092	0,0151994	1,3682914	1,021356
	0,133245	0,2075709	0,0063051	0,0157311	1,2029638	1,022003

Figura A3.1.- Hoja de cálculo para experimentos de NaOH

Tipo de experimento: ABSORCION EN NaOH	fecha:	Preact, mm Hg	Pv agua, mm Hg		Pgas	743 n/V=P/RT; kmol/m3
		717			Tgas	19 0,0408076
					Q entra, m3/min	kmol/min
caracteristicas: 5% SO2-0,5M-20°C-400 rpm	experimento nº: 3	Temperatura, C		% SO2		1,00E-03 4,080756E-05
		20		fijado	8,0%	Calculados ->
				obtenido	8,00%	SO2 Obtenido

								densidad SO2 reactor	
N2 entra, kmol/min								2,5140	kg/m3
3,75430E-05								0,0392452	kmol/m3
SO2 entra, kmol/min									
3,26460E-06									

análisis de NaOH

t, min			L	mmol	kg agua/L	mol/L	mol/L
TIEMPO	V_ini_interv	V_fin_interv	V_med_interv	Sumatorio	Ca	M_NaOH	M_SO2
	0,697921	0,697921	0,697921		0,9969850	0,5466231	
5	0,697921	0,698650	0,698286	7,160394	0,9959459	0,5001520	0,0229507
10	0,695224	0,695624	0,695424	14,350254	0,9953633	0,4744784	0,0356303
15	0,692873	0,693381	0,693127	21,563939	0,9946220	0,4417829	0,0517779
20	0,689991	0,690438	0,690215	28,808063	0,9939583	0,4129489	0,0660186
30	0,687316	0,688148	0,687732	43,348614	0,9927322	0,3590381	0,0926444
40	0,685214	0,686720	0,685967	57,926569	0,9905235	0,2612925	0,1409205
50	0,683412	0,683832	0,683622	72,554535	0,9898595	0,2338646	0,1544675
60	0,681113	0,682305	0,681709	87,223548	0,9880798	0,1559945	0,1929282

análisis de SO4=

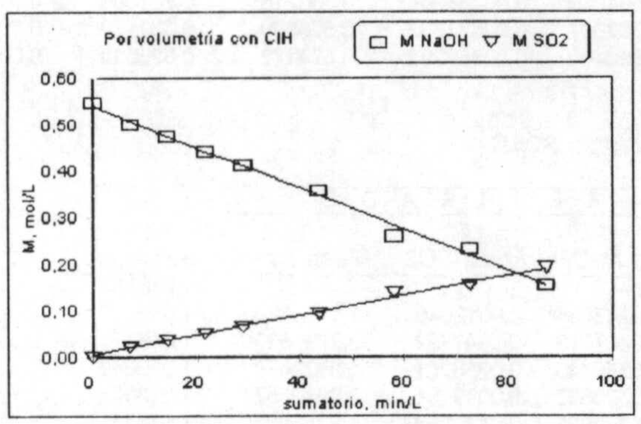
L			mmol	kg agua/L	mol/L	mol/L
V_ini_interv	V_fin_interv	V_med_interv	Sumatorio	Ca	M_NaOH	M_SO2
0,697967	0,697967	0,697967		0,996920	0,5465874	
0,697967	0,698425	0,698196	7,161311	0,996266	0,5135102	0,0163593
0,694999	0,695571	0,695285	14,352605	0,995439	0,4803284	0,0327254
0,692820	0,693034	0,692927	21,568375	0,995121	0,4619697	0,0418204
0,689644	0,690699	0,690171	28,812952	0,993584	0,4052122	0,0697822
0,687577	0,688492	0,688034	43,347114	0,992238	0,3484990	0,0977768
0,685558	0,686501	0,686029	57,923750	0,990841	0,2790453	0,1321298
0,683192	0,684844	0,684018	72,543245	0,988398	0,1943297	0,1738322
0,682124	0,683032	0,682578	87,193588	0,987030	0,1315168	0,2048787

análisis de NaOH

t, min				kmol/min	kmol/min	en reactor	mm Hg
TIEMPO	m. NaOH	Z, ec [3.58]	Pv dis., mm Hg	SO2 abs.	SO2 sale	Fracción SO2	P_SO2 react.
5	0,502188	0,495199	-0,249	3,2069E-06	5,7707E-08	1,5347E-03	1,101
10	0,476689	0,493896	-0,235	1,7659E-06	1,4987E-06	3,8388E-02	27,533
15	0,444172	0,492235	-0,219	2,2429E-06	1,0217E-06	2,6493E-02	19,001
20	0,415459	0,490768	-0,204	1,9711E-06	1,2935E-06	3,3307E-02	23,888
30	0,361667	0,488019	-0,177	1,8377E-06	1,4269E-06	3,6614E-02	26,259
40	0,263792	0,483018	-0,127	3,3292E-06	-6,4558E-08		
50	0,236260	0,481611	-0,114	9,3231E-07	2,3323E-06	5,8490E-02	41,944
60	0,157876	0,477606	-0,075	2,6426E-06	6,2199E-07	1,6297E-02	11,686
							19,2751
						media tiempos experimento	
MEDIAS	0,323142	0,486051	-0,157	2,11456E-06		2,97223E-02	21,316

análisis de SO4=

							mm Hg
m. NaOH	Z, ec [3.58]	Pv dis., mm Hg	kmol/min SO2 abs.	kmol/min SO2 sale	en reactor Fracción SO2	P_SO2 react.
0,515435	0,495876	-0,256	2,2852E-06	9,7945E-07	2,5426E-02	18,237
0,482529	0,494195	-0,238	2,2786E-06	9,8598E-07	2,5591E-02	18,355
0,464235	0,493260	-0,229	1,2620E-06	2,0026E-06	5,0640E-02	36,320
0,407829	0,490378	-0,200	3,8715E-06	-6,0686E-07		
0,351225	0,487486	-0,171	1,9338E-06	1,3308E-06	3,4234E-02	24,552
0,281625	0,483929	-0,136	2,3676E-06	8,9704E-07	2,3336E-02	16,735
0,196611	0,479585	-0,094	2,8778E-06	3,8681E-07	1,0198E-02	7,313
0,133245	0,476348	-0,063	2,1363E-06	1,1283E-06	2,9176E-02	20,921
						17,6628
					media tiempos experimento	
0,316287	0,485700	-0,154	2,37042E-06		2,32634E-02	16,683



análisis de NaOH

	NaOH		SO2
a	0,538357	a	5,80981E-03
b	-4,38233E-03	b	2,13512E-03
r2	0,99328	r2	0,99216

M=a+b*SUM

análisis de SO4=

	NaOH		SO2
a	0,551255	a	-3,24257E-03
b	-4,80710E-03	b	2,38882E-03
r2	0,99742	r2	0,99704

M=a+b*SUM

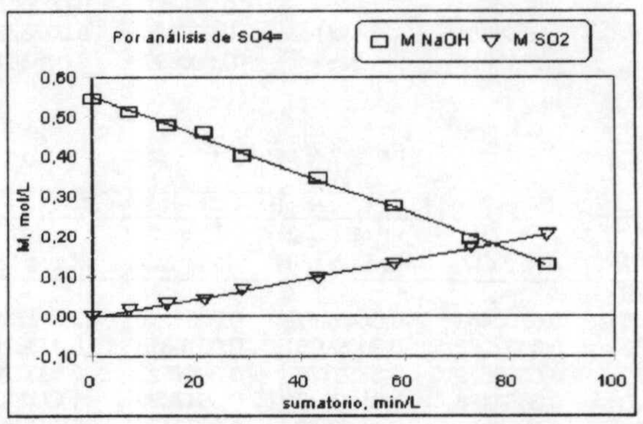


Figura A3.1.- (Continuación)

8. NOMENCLATURA

Las variables que se relacionan a continuación corresponden fundamentalmente a los apartados 4 y 5 de esta Memoria.

A_i - Superficie interfacial, cm^2

A - Superficie interfacial, cm^2

a_i - Concentración de SO_2 en la interface gas-líquido, mol/L

b_i - Concentración media de O_2 en la interface gas-líquido, mol/L

c_{AG} - Masa de agua por litro de disolución, kg/L

d_p - Diámetro de partículas, µm

D_B - Coeficiente de difusión del O_2 en la disolución del reactor, cm^2/s

E - Factor de aceleración química, fuerza impulsora (b_i)

FI - Fuerza iónica en concentraciones molales

H - Constante de la Ley de Henry, mmHg/(mol/L)

Ha - Módulo de Hatta, definido en la ecuación [2.107]

I_e - Fuerza iónica molal en el equilibrio, mol/kg

I - Fuerza iónica molal, mol/kg

K_{1S} - Constante de equilibrio termodinámica de la primera disociación del SO_2, mol/kg

$K_{1S'}$ - Constante de equilibrio en concentraciones molales de la primera disociación del SO_2, mol/kg

K_{2S} - Constante de equilibrio termodinámica de la segunda disociación del SO_2, mol/kg

$K_{2S'}$ - Constante de equilibrio con concentraciones molales de la segunda disociación del SO_2, mol/kg

K_g - Coeficiente globalizado de transferencia de materia, $mol/s/m^2/(mmHg)$

k_g° - Coeficiente individual de transferencia de materia en la fase gaseosa, $mol/s/m^2/(mmHg)$

k_l° - Coeficiente de transferencia de materia en ausencia de reacción química, s^{-1}

k - Constante cinética aparente de la reacción de oxidación, s^{-1}

L - Espesor de la fase líquida, m

M_{CT} - Molaridad de catalizador total en cada instante, mol/L

$M_{CT,i}$ - Molaridad inicial de catalizador, mol/L

$M_{CT,m}$ - Molaridad media de catalizador durante el experimento, mol/L

M_H - Molaridad de H_2SO_4, mol/L

M_{ST} - Molaridad de SO_2 total, mol/L
M_{ST} - Molaridad del SO_2 total, mol/L
M_{BSC} - Molaridad de bisulfito cálcico precipitado, mol/L
M_{BS} - Molaridad del ion bisulfito, mol/L
M_{SS} - Molaridad del ion sulfito, mol/L
$M_{CC,0}$ - Molaridad de carbonato cálcico inicial, mol/L
$M_{CC,e}$ - Molaridad de carbonato cálcico no disuelto determinado por análisis, mol/L
M_{CC} - Molaridad de $CaCO_3$ en suspensión, calculada, mol/L
M_{BC} - Molaridad del ion bicarbonato, mol/L
M_{CT} - Molaridad del ion carbonato, mol/L
M_{ACL} - Molaridad del ácido carbónico en disolución, mol/L
M_{ACD} - Molaridad del ácido carbónico desprendido, mol/L
M_{CD} - Molaridad de calcio disuelto, mol/L
M_{SL} - Molaridad del SO_2 libre en el seno de la fase líquida, mol/L
$M_{HS,0}$ - Molaridad inicial de NaOH, mol/L
M_{HS} - Molaridad del NaOH, mol/L
m_{CT} - Molalidad de catalizador, mol/kg
m_H - Molalidad de H_2SO_4 generado, mol/kg
m_{ST} - Molalidad del SO_2 total, mol/kg
m_{BSC} - Molalidad de bisulfito cálcico precipitado, mol/kg
m_{BS} - Molalidad del ion bisulfito, mol/kg
m_{SS} - Molalidad del ion sulfito, mol/kg
$m_{CC,e}$ - Molalidad de carbonato cálcico no disuelto determinado por análisis, mol/kg
$m_{CC,0}$ - Molalidad de carbonato cálcico inicial, mol/kg
m_{BC} - Molalidad del ion bicarbonato, mol/kg
m_{CT} - Molalidad del ion carbonato, mol/kg
m_{ACL} - Molalidad del ácido carbónico en disolución, mol/kg
m_{ACD} - Molalidad del ácido carbónico desprendido, mol/kg
m_{CD} - Molalidad de calcio disuelto, mol/kg
m_{SL} - Molalidad del SO_2 libre en el seno de la fase líquida, mol/kg
$m_{HS,0}$ - Molalidad inicial de NaOH, mol/kg
m_{HS} - Molalidad del NaOH, mol/kg
N_{HS0} - Normalidad inicial de NaOH, eq/L
N_{ST} - Densidad de flujo de SO_2 a través de la interfase, mol/(min cm^2)

N_B - Densidad de flujo de O_2 a través de la interfase, mol/(s cm^2)

n_{ST} - Moles de SO_2 absorbidos, mol

n_H - Moles de H_2SO_4 generados, mol

n_T - Moles de SO_2 total absorbidos, mol

P_A - Presión parcial del SO_2, bar

P_R - Presión en el reactor, mm Hg

P_{O_2} - Presión parcial del O_2, mm Hg

(P'_{SO_2}) - Presión parcial del SO_2 a la entrada del reactor modificada, mm Hg

P_V - Presión de vapor de la disolución, mm Hg

pH_c pH calculado

Q_{O_2} - Caudal de O_2, l/min

Q_{SO_2} - Caudal de SO_2, l/min

Q_{ST} - Velocidad de flujo de SO_2 a través de la interfase, kmol/min

r - Velocidad de generación de H_2SO_4, mol/s

RM - Masa total en el reactor, kg

T - Temperatura, K

t - Tiempo, h

t_{CC} - Tiempo en que se verifica la disolución total del carbonato, min

t^a - Temperatura, °C

V_i - Volumen de fase líquida, al inicio de un intervalo de tiempo, mL

V_f - Volumen de fase líquida, al final de un intervalo de tiempo, mL

V_m - Volumen medio de disolución, mL

W_i - Kg de agua existentes en la disolución del reactor en el intervalo i, kg

X_{AG} - Fracción másica de agua en la mezcla total

X_{SO_2} - Porcentaje de SO_2 en la fase gaseosa

$(X_{SO_2})'$ - Fracción molar de SO_2 en la fase gaseosa

$(X_{SO_2})'_i$ - Fracción molar de SO_2 en la interfase

x - Fracción volumétrica de SO_2 en la fase gaseosa

z_i - Carga de la especie i

LETRAS GRIEGAS

α - Espesor adimensional de la fase líquida

δ - Espesor de la película interfacial, m

ρ_a - Densidad del agua pura, kg/L

ρ - Densidad de la disolución en el reactor, kg/L

μ_a - Viscosida del agua pura, cP

μ - Viscosidad de las disoluciones empleadas, cP

$\sum$ - Sumatorio del intervalo de tiempo dividido por el volumen medio, min/L

ϕ - Factor de aceleración química, fuerza impulsora (a_i - a_0)

γ_H - Coeficiente de actividad molal del protón

γ_{BC} - Coeficiente de actividad molal del ion bicarbonato

γ_{CT} - Coeficiente de actividad molal del ion carbonato

γ_{ACL} - Coeficiente de actividad molal del ácido carbónico en disolución

γ_{BS} - Coeficiente de actividad molal del ion bisulfito

γ_{SS} - Coeficiente de actividad molal del ion sulfito

γ_{SL} - Coeficiente de actividad molal del SO_2 libre

9. BIBLIOGRAFÍA

- Abdulsattar, A.H.; Sridhar, S. y Bromley, L. A.: "Thermodynamics of the Sulfur Dioxide-Seawater System". **AIChE J.** 23, 1 (1977), 62-68
- Aguado Ramos, M.: **Tesina de Licenciatura**, Granada (1986)
- Alper, E.; Wichtendahl, B. y Deckwer, W. -D.: "Gas Absorption Mechanism in Catalytic Slurry Reactors". **Chem. Eng. Sci.** 35, 1/2 (1980), 217-222
- Alper, E. y Abu-Sharkh, B.: "Kinetics of Absorption of Oxygen into Aqueous Sodium Sulfite: Order in Oxygen". **AIChE J.** 34, 8 (1988), 1384-1386
- Altwicker, E. R.: "Oxidation/Inhibition of Sulfite Ion in Aqueoes Solution". **AIChE Symp. Ser.** 75, 188 (1979), 145
- Altwicker, E. and Nass, K.: "Evidence for Enhanced Mass Transfer and Synergistic Catalysis for Aqueous Phase Sulfur Dioxide Oxidation by Mixtures of Mn and Fe". **Atmos. Envirom.** 17 (1983), 187-190
- Anderson, R.P.: "Recycling Solvent Techniques For the SRC Process". **Chem. Eng. Prog.** 71, 4 (1975), 72-74
- Andrews, G.; Darroch, M. y Hansson, T.: "Bacterial Removal of Pyrite from Concentrated Coal Slurries". **Biotec. Bioeng.** 32, 6 (1988), 813-820
- Astarita, G.: "Mass transfer with chemical reaction". **Elsevier**, Amsterdam (1967)
- Astarita, G.; Savage, D. W. y Bisio, A.: "Gas treating with chemical solvents", **Ed. John Wiley & Sons** (1983)
- Bäckström, H. L. J.; Komissarov, V. D. y Metelitza, D. I.: **Disc. Faraday Soc.** 46 (1968), 127
- Baldwin, R. M.; Golden, J. O.; Gary, J. H.; Bain, R. L. y Long, R. J.: "The Solvent Refined Coal Process". **Chem. Eng. Prog.** 71, 4 (1975), 70-71
- Barrie, L. and Georgii. H.: "And Experimental Investigation of the Absorption of Sulfur Dioxide by Water Drops containing Heavy Metals Ions". **Atmos. Envirom.** 16 (1976), 743-749
- Barton, P. and Vatanatham, T.: **Env. Sci. and Tech.** 10 (1976), 262
- Basu, R. K. y Dutta, B. K.: "Kinetics of Absorption of Sulfur Dioxide in Dimethylaniline Solution". **Can. J. Chem. Eng.** 65, 1 (1987), 27-35

- Bates, R. G.: "Determination of pH. Theory and practice", **Ed. John Wiley & Sons**, Inc. (1973), 8-10, 47-9, 449-50
- Bengtsson, S. and Bjerle, I.: "Catalytic Oxidation of Sulphite in Diluted Aqueous Solutions". **Chem. Eng. Sci.** 30 (1975), 1429-1435
- Berner, R. A. and Morse, J. W.: "Dissolution Kinetics of Calcium Carbonate in Sea Water. IV. Teory of Calcite Dissolution". **Amer. J. Sci.** 274 (1974), 108
- Berruti, F.; Hudgins, R. R.; Rhodes, E. y Sicardi, S.: "Oxidation of Sulfur Dioxide in a Trickle-Bed Reactor: A Study of Reactor Modelling". **Can. J. Chem. Eng.** 62, 5 (1984), 644-650
- Bhaskarwar, A. N. y Kumar, R.: "Oxidation of Sodium Sulphide in the Presence of Fine Activated Carbon Particles in a Foam Bed Contactor". **Chem. Eng. Sci.** 41, 2 (1986), 399-404
- Bierbower, R. G. y Van Sciver, J. H.: "Allied's SO_2 Reduction System". **Chem. Eng. Prog.** 70, 8 (1974), 60-63
- Bischoff, W. F. y Habib, Y.: "The FW-BF Dry Adsorption System". **Chem. Eng. Prog.** 71 (1975), 59-61
- Bjerle, I.; Bengtsson, S. y Farnkvist, K.: "Absorption of SO_2 in $CaCO_3$-Slurry in a Laminar Jet Absorber". **Chem. Eng. Sci.** 27 (1972), 1853-1861
- Bjerle, I. y Rochelle, G. T.: "Limestone Dissolution from a Plane Surface". **Chem. Eng. Sci.** 39, 1 (1984), 183-185
- Blas, L.: "Agenda del Químico", 3ª ed., **Ed. Aguilar** (1963)
- Bonn, B. y Münzner, H.: **V-3-1. Institute of Energy, London** (1978)
- Borgwardt, R. H. y Harvey, R. D.: **Envir. Sc. Technol.** 6, (1972), 350
- Borgwardt, R. H. y Bruce, K. R.: **AIChE J.** 32, 2 (1986), 239
- Brady, D.: "Flue Gas Scrubbing Process for Sulfur Dioxide and Particulate Emissions Preceding CO_2 Absorption". **Environmental Progress** 6, 1 (1987), 9-12
- Braga, T. y Connick, R.: "Kinetics of the Oxidation of Bisulfite Ion by Oxygen". **ACS Symp. Ser.** 188 (1982), 153-172

- Bravo, V.; Camacho, F. y Moya, M.: "Absorción simultánea de SO_2 y O_2 en agua". **Afinidad** IL, 437 (1992), 53-60
- Bravo, V. y Camacho, F.: "Absorción simultánea de SO_2 y O_2 en disoluciones de $MnSO_4$". **Anales de Química** 89, 3 (1993), 325-31
- Bravo, V.; Camacho, F., Moya, M. y García, A.I.: "Acción catalítica de metales de transición en la absorción y reacción simultáneas de SO_2 y O_2". **Afinidad** LII, 456 (1995), 108-14
- Bretsznajder, S.: **Roczniki Chemii** 29 (1955), 227
- Bruce, K. R.; Gullet, B. K. y Beach, L. O.: "Comparative SO_2 Reactivity of CaO Derived from $CaCO_3$ and $Ca(OH)_2$". **AIChE J.** 35, 1 (1989), 37
- Burdett, N. A.: " The Mechanism of the Sulphation of Limestone During Fluidised Bed Desulphurisation, in *Fluidised Combustion: Systems and Applications*". **V-1-1-VI-7. Institute of Energy, London** (1980)
- Burdett, N. A.; Gliddon, B. J.; Hotchkiss, R. C. y Squires, R. T.: "SO_3 in Coal-Fired Fluidized Bed Combustors" **J. Inst. Energy** 9 (1983), 119
- Calderbank, P. H. y Moo-Young, M. B.: **Chem. Eng. Sci.** 16 (1961), 39
- Camacho, F.; Delgado, S.; Díaz, F. y Limiñana, G.: "Transferencia de Materia en Líquidos. I. Absorción Física". **An. Quím.** 72 (1976), 285-292
- Camacho, F.; Delgado, S.; Díaz, F. y Limiñana, G.: **An. Quím.** 73 (1977), 132
- Camacho, F.; Hernández, J. y Limiñana, G.: **An. Quím.** 76 (1980), 106
- Camacho, F.; Bravo, V.; Tortosa, J. y Ruíz, J.M.: "Equilibrio de Absorción de SO_2 en Agua". **An. Quím.** 82, 3 (1986), 399-405
- Castillo, A.: **Tesis Doctoral**, Granada 1985
- Cavallaro, J. A.: "Physical Desulfurization of Coal". **AIChE Symp. Ser.** 70 (1974), 114-122
- Chan, R. K.; Murthi, K. S. y Harrison, D.: "Thermogravimetric Analysis of Ontario Limestones and Dolomites. II. Reactivity of Sulfur Dioxide with Calcined Samples". **Can. J. Chem.** 48 (1970), 2979
- Chan, P. K. and Rochelle G. T.: "Limestone Dissolution. Effects of Ph, CO_2 and Buffers Modeled by Mass Transfer". **00076156/82/01881175$675/0** (1981)

- Chang, C. S. y Rochelle, G. T.: "SO_2 Absorption into Aqueous Solutions". **AIChE J.** 27, 2 (1981), 292-298
- Chang, C. S. y Rochelle, G. T.: " Effect of Organic Acid Additives on SO_2 Absorption into CaO/ $CaCO_3$ Slurries". **AIChE J.** 28, 2 (1982), 261-266
- Chanpertier, J. C.: "Advences in Chemical Engineering", 11 (1981), 1-133, **Academic Press**
- Coca, J. y Díaz, J. M.: " Procesos para la eliminación de SO_2 en gases residuales". **Ing. Quím.**, noviembre (1979), 89-94
- Cork, D. J.; Jerger, d. E. y Maka, A.: Workshop on Biotechnology for the Minig, Metal- Refinig and Fossil Fuel Processing Industries; **Biotec. Bioeng. Symp.** 16 (1986), 149
- Coughanowr, D. y Krause, F.: " The Reaction of SO_2 and O_2 in Aqueous Solutions of $MnSO_4$". **Ind. Eng. Chem. Fundam.** 4 (1965), 61-66
- Cunill, F., Izquierdo, J. F., Martínez, J. C., Tejero, J. y Querol, J.: "Influence of Different Additives on the Reaction Between Hydrated lime and Sulfur Dioxide". **Environmental Progress** 10, 4 (1991), 273
- Danckwerts, P. V.: **Ind. Eng. Chem.** 43 (1951), 1460
- Danckwerts, P. V.: "Gas Absorption with Instantaneous Reaction". **Chem. Eng. Sci.** 23 (1968), 1045-51
- Danckwerts, P. V.: "Gas-Liquid reactions". **McGraw-Hill Chem. Eng. Ser.** (1970)
- Dam-Johansen, K.: "Sulphur Dioxide Retention on Dry Chalk". **PhD thesis, Technical University of Denmark, Lyngby** (1987)
- Dam-Johansen, K. y Ostergaard K.: "High-Temperature Reaction Between Sulphur Dioxide and Limestone-I. Comparison of Limestones in Two Laboratory Reactors and a Pilot Plant". **Chem. Eng. Sci.** 46, 3 (1991), 827-837
- Dam-Johansen, K. y Ostergaard K.: "High_Temperature Reaction Between Sulfur Dioxide and Limestone -IV. A Discussion of Chemical Reaction Mechanisms and Kinetics". **Chem. Eng. Sci.** 46, 3 (1991), 855-859
- Davies, J. T.: **Proc. R. Soc.** A290 (1966), 515

- Dean, J. A.: **Lange's Handbook of Chemistry, 11 ed, McGraw-Hill, New York** (1973), 5-15
- Del Bel, E.; Friedman, S.; Yavorsky, P. M. y Wender, I.: **Chem. Eng. Prog.** (1975); Coal Proc. Tec., 2, 104
- Dennis, J.S. y Hayhurst, A.N.: " A Simplified Analytical Model for the Rate of Reaction of SO_2 with Limestone Particles". **Chem. Eng. Sci.** 41, 1 (1986), 25-36
- Desai, N. J. y Yang, R. T.: **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.** 22, (1983), 119
- Dhupe, A. P.; Gokarn, A.N. y Horaiswamy, L. K.: "A Novel Regenerable Sorbent for SO_2". **Chem. Eng. Sci.** 43, 8 (1988), 2103-2108
- Díaz, J. M.; Pinilla, E. A. y. Coca, J.: "Eliminación de SO_2 en gases residuales mediante lavado con suspensión de caliza". **Ing. Quím.**, marzo (1982), 105-15
- Dogu, G. y Keskin, A.: "Dynamic Analysis of Changes in Diffusion and Sorption Parameters in the Reaction of SO_2 with Activated Soda Ash". **Can. J. Chem. Eng.** 66, 4 (1988), 605-610
- Dugan, P. R.: Workshop on Biotechnology for the Mining Metal Refining and Fossil Fuel Processing Industries; **Biotec. Bioeng. Symp.** 16 (1986), 185
- Dutta, B. K.; Basu, R. K.; Pandit, A. y Rai, P.: " Absorption of SO_2 in Citric Acid-Sodium Citrate Buffer Solutions". **Ind. Eng. Chem. Res.** 26, 7 (1987), 1291-1296
- Edwards, T. J.; Newman, J. y Prausnitz, J. M.: "Thermodynamics of Aqueous Solutions Containing Volatile Weak Electrolytes". **AIChE J.** 21, 2 (1975), 248-259
- Edwards, W. M. y Huang, P.: "Mass Transfer in the Kellog-Weir Air Quality Control System (AQCS)". **AIChe Symp. Ser.** 75, 188 (1979), 116-122
- Egan, B. Z. y Felker, L. K.: "Removal of SO_2 from Simulated Flue Gas by Magnesia Spray Absorption: Parameters afecting Removal Efficiency and Products". **Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.** 25, 2 (1986), 558-561
- Epstein, M.; Sybert, L.; Wang, S. C. y Leivo, C. C.: "Limestone Wet Scrubbing of SO_2". **Chem. Eng. Prog.** 70, 6 (1974), 53-
- Erga, O. and Terjensen, S. G.: **Acta. Chem. Scand.** 10 (1956), 872

- Erga, O.: " SO_2 Recovery by a Sodium Citrate Solution Scrubbing". **Chem. Eng. Sci.** 35 (1980), 162-169
- Eriksen, T.: **Chem. Eng. Sci.** 22 (1967), 727
- Fan, L. -S.; Satija, S.; Kim, B. C. y Nack, H.: **Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.** 23, 3 (1984), 538
- Finnerty, W. R. y Robinson, M.: Workshop on Biotechnology for the Mining Metal-Refining and Fossil Fuel Processing Industries; **Biotec. Bioeng. Symp.** 16 (1986), 205
- Firley, J. A. y Wilkins, J. T.: "Air Pollutant Control - The SRC-I Plant". **Env. Prog.** 1, 4 (1982), 252-260
- Friedman, L. J.: "Update on Ammonia Scrubbing". **Env. Prog.** 1, 4 (1982), 281-284
- Friedrich, F.; Strobel, B. y Romey, I.: **Chem. Eng. Prog.** (1980); Coal Proc. Tec., 6, 174
- Gall, R. L. y Piasecki, E. J.: "The Double Alkali Wet Scrubbing System". **Chem. Eng. Prog.** 71, 5 (1975), 72-77
- Gage, C. L.: **Ph. D. Thesis, The University of Texas at Austin, TX** (1989)
- Gavalas, G. R.; Edelstein, S.; Flytzani-Stephanopoulos, M. y Weston, T. A.: **AIChE J.** 33, 2 (1987), 258
- Goettler, L. A.: **Ph.D thesis, Univ. Delaware, Newark** (1967)
- Gottko, R.: **Chem. Eng. Prog.** 80, 1 (1984), 63
- Grimm, C.; Abrams, J. Z.; Leffmann, W. W.; Raben, I. A.; La Mantia, C. y Litle, A. D.:" The Colstrip Flue Gas Cleaning System". **Chem. Eng. Prog.** 74, 2 (1978), 51-57
- Groenendaal, W.; Naber, J. E. y Pohlenz, J. B.: **AIChE Symp. Ser.** 72 (1976), 13
- Haber, F.: **Naturwiss.** 19 (1931), 450
- Hajaligol, M. R.; Longwell, J. P. y Sarofim, A. F.: "Analysis and Modeling of the Direct Sulfation of $CaCO_3$". **Ind. Eng. Chem. Res.** 27 (1988), 2203

- Hansen, P. F. B.; Dam-Johansen, K. y Ostergaard, K.: "High_temperature Reaction Between Sulphur Dioxide and Limestone-V. The Effect of Periodically Canging Oxidizing and Reducing Conditiones". **Chem. Eng. Sci.** 48, 7 (1993), 1325
- Harned, H. S. y Owen, B. B.: "The physical chemistry of electrolytic solutions", **Am. Chem. Soc. Monog. Series**, 716 Reinhold Book Corporation, 1958, New York
- Hartman, M.; Polet, J. y Coughlin, R. W.: **Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.** 67 (1971), 7
- Hartman, M.: "Prospects of using dry calcium carbonate for sulfur removal from combustion gases". **Int. Chem. Eng.** 16 (1976), 86-91
- Hartman, M0.: "Comparison of various carbonates as absorbents of sulfur dioxide from combustion gases". **Int. Chem. Eng.** 18 (1978), 712-717
- Hartman, M.; Svoboda, K. y Cermák, J.: "Sorption of Sulfur Dioxide by Waste Calcareous Materials". **Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.** 21, 3 (1982), 530
- Hartman, M.; Svoboda, K.; Trnka, O. y Vesely, V.: "Reaction of Sulfur Dioxide with Magnesia in a Fluidised Bed". **Chem. Eng. Sci.** 43, 8 (1988), 2045-2050
- Hasatani, M.; Matsuda, H. y Kataoka, K.: "Desulfurization of low-calorie gas produced by the gasification of a solid fuel in a packed bed of iron oxide pellets". **Int. Chem. Eng.** 28, 3 (1988), 497-503
- Hayon, E.; Treinin, A. y Wilf, J.: "Electronic Espectra, Photochemistry and Autoxidation Mechanism of the Sulfite-Bisulfite-Pyrosulfite Systems". **J. Am. Chem. Soc.** 94, 1 (1972), 47-57
- Higbie, R.: **Trans. Am. Inst. Chem. Eng.** 35 (1935), 365
- Hikita, H.; Asai, S. y Takatsuka, T.: "Gas Absorption with a Two Step Instantaneous Chemical Reaction". **Chem. Eng. J.** 4 (1972), 31
- Hikita, H.; Asai, S. y Tsuji, T.: "Absorption of Sulfur Dioxide into Aqueous Sodium Hydroxide and Sodium Sulfite Solutions". **AIChe J.** 23, 4 (1977), 538-544

- Hikita, H.; Asai, S. y Nose, H.: "Absorption of sulfur dioxide into water". **AIChE J.** 24 (1978), 147-149
- Hikita, H.; Asai, S.; Ishikawa, H.; Seko, M. y Hitajima, H.: **Chem. Eng. Japan** 17 (1979), 77
- Ho, T. -C.; Lee, H. -T. y Hopper, J. R.: **AIChE J.** 32, 10 (1986), 1754
- Hoke, R. C.; Ruth, L. A. y Ernst, M.: "Control of emissions from the pressurized fluidized bed combustion of coal". **AIChE Symp. Ser.** 76 (1980), 16-22
- Hollinden, G. A. y Massey, C. L.: **Proc. Annu. Heet.-Air Pollut. Control Assoc.** 72, 3 (1979), 1
- Holmgren, J. D. y Salvador, L. A.: "Low B.t.u. Gas from the Westinghouse System". **Chem. Eng. Prog.** 71, 4 (1975), 87-88
- Hsia C., Pierre G.R., Raghunathan K. y Fan L.-S.: "Diffusion through $CaSO_4$ Formed during the Reaction of CaO with SO_2 and O_2". **AIChe Journal** 39, 4 (1993), 698
- Huss, A.; Lim, P. K. y Eckert, C. A.: "The Oxidation of Aqueous SO_2, part I, Homogeneous Mn and Fe Catalysis at Low pH". **J. Phys. Chem.** 86, 21 (1982a), 4224-4228
- Huss, A.; Lim, P. K. y Eckert, C. A.: "The Oxidation of Aqueous SO_2, part II, High Pressure Studies and Proposed Reaction Mechanismis". **J. Phys. Chem.** 86, 21 (1982b), 4229-4233
- Ibusuki, T. and Takeuchi, K.: "Sulfur Dioxide Oxidation by Oxi¡ygen Catalyzed by Mixtures of Manganese (II) and Iron (III) in aqueous Solutions and Environment Reaction Conditions". **Atmos. Envirom.** 21 (1987), 1555-1560
- Idemura, H.; Kanai, T. y Yanagioka, H.: "Jet Bubbling Flue Gas Desulfurization". **CEP**, febrero (1978), 46-50
- Iisa, K. y Hupa, M.: "Sulphur Absorption by Limestone at Pressurized Fluidised Bed Conditions". **The Combustion Institute** (1991)
- Illerup, K.; Dam-Johansen, K. y Lundén, K.: "High-Temperature Reaction between Sulphur Dioxide and limestone-VI. The Influence of High Pressure". **Chem. Eng. Sci.** 48, 11 (1993), 2151

- Imaizumi, T.: Workshop on Biotechnology for the Mining, Metal Refining and Fossil Fuel Processing Industries; **Biotec. Bioeng. Symp.** 16 (1986), 363
- Johnstone, H. F. y Lepla, P. W.: **J. Am. Chem. Soc.** 56 (1934), 2234
- Jonke, A. A.: **Chem. Eng. Prog.** (1975); Coal Proc. Tec., 2, 32
- Kaplan, S. M. y Felsvang, K.: "Spray dryer absorption of SO_2 from industrial boiler flue gas". **AIChE Symp. Ser.** 76, 201 (1980), 23-30
- Kaplan S. M. y Maxwell, M.: "Status of Flue Gas Desulfurization on Utility and industrial Boilers in the United States and Japan". **AIChE Symp. Ser.** 76, 201 (1980), 95-116
- Kargi, F.: "Enhancement of Microbial Removal of Pyritic Sulfur from Coal Using Concentrated Cell Suspension of *T. ferrooxidans* and an External Carbon Dioxide Supply". **Biotec. Bioeng.** 24 (1982), 749-752
- Kargi, F. y Robinson, J. M.: "Biological removal of pyritic sulfur from coal by thermophilic organism *Sulfolobus acidocaldarius*". **Biotec. Bioeng.** 27, 1 (1985), 41-48
- Kargi, F. y Weissman, J. G.: "Kinetic Parameter Estimation in Microbial Desulfurization of Coal". **Biotec. Bioeng.** 30, 9 (1987), 1063-1066
- Kerr, C. P.: "Sulfur Dioxide Removal in Venturi Scrubbers". **Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.** 13, 3 (1974), 222-225
- Kimura, S. y Smith, J. M.: **AIChE J.** 33, 9 (1987), 1522
- King, C. J.: **Ind. Eng. Chem. Fundam. 5** (1966), 1
- King, W. E. y Jones, W. S.: "Noncatalytic Fluid-Solid Reaction in an Agitated Slurry of Polydisperse Particles". **Chem. Eng. Sci. 36**, 11 (1981), 1841-48
- Koehler, G. R.: "Alkaline Scrubbing Removes Sulfur Dioxide". **Chem. Eng. Prog.** 70, 6 (1974), 63-65
- Koehler, G. R.: "New England SO_2 Recovery Project System Performance". **AIChE Symp. Ser.** 71, 148 (1975), 283-92
- Kocaefe, D.; Karman, D. y Steward, F. R.: "Comparison of the sulfation rates of calcium, magnesium and zinc oxides with SO_2 and SO_3". **Can. J. Chem. Eng.** 63, 6 (1985), 971-977

- Kocaefe, D.; Karman, D. y Steward, F. R.: **AIChE. J.** 33, 11 (1987), 1835
- Kolthoff, I. M.; sandell, E. B.; Meehan, E. J. y Bruckenstein, S.: "Análisis Químico Cuantitativo", **Ed. Nigar**, S.R.L. Buenos Aires (1972)
- Koss, V. and Moller, P.: **Z. Anorg. Allg. Chem.** 410 (1974), 165
- Lallai, A.; Mura, G.; Viola, A. y Gioia, I.: "Removal of sulfur during the combustion of coal by adding limestone". **Int. Chem. Eng.** 19 (1979), 445-453
- LaMantia, C. R.; Lunt, R. R. y Shah, I. S.: **Chem. Eng. Prog.** 70, 6 (1974), 66
- LaMantia, C. R.; Lunt, R. R. y Shah, I. S.: "Dual Alkali Process for SO_2 Control". **AIChE Symp. Ser.** 71, 148 (1975), 324-329
- LaMantia, C. y Litle, A. D.: "Emission Control for Small Scale Facilities". **Chem. Eng. Prog.** 74, 2 (1978), 51
- Lamourelle, A. P. y Sandall, O. C.: "Gas Absorption into a Turbulent Liquid". **Chem. Eng. Sci.** 27 (1972), 1035-1043
- Lancia, A.; Musmarra, D.; Pepe F. and Volpicelli, G.: " Concentration Profiles in the Diffusional Film in the Calcium Carbonate Dissolution Process". **Chem. Eng. Sci.**, 46, 10 (1991), 2507-2512
- Lee, H.: "Rate of Sulfur Dioxide Sorption by Alkalized Alumina". **Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.** 67 (1971), 35-45
- Lien, R. H.: " Stripping SO_2-Loaded Citrate Soluitons with Pressurized Steam". **U.S. Department of the Interior** 8734, 1 (1983)
- Linek, V. y Mayrhoferova, J.: "The Kinetcis of Aqueous Sodium Sulfite Solutions". **Chem. Eng. Sci.** 25 (1970-I), 787-800
- Linek, V.; Mayrhoferova, J. y Mosnerova, J.: **Chem. Eng. Sci.** 25 (1970-II), 1033
- Linek, V. y Vacek, V.: "Chemical Engineering Use of Catalyzed Sulfite Oxidation Kinetics for the Determination of Mass Transfer Characteristics of Gas-Liquid Contactors". **Chem. Eng. Sci.** 36, 11 (1981), 1747-1768
- Lim, P. K. y Hamrick, G. T.: "pH-Dependent Catalyst-Inhibitor Conversion of Manganese (II) in the Autoxidation of Sulfite". **J. Phys. Chem.** 88 (1984), 1133-1140

- Littlejohn, D.; Hu, K. Y. y Chang, S. G.: "Oxidation of HSO_3^- by O_2". **Ind. Eng. Chem. Res.** 27, 8 (1988), 1344-1347
- Loeding, J. W. y Patel, J. G.: "The U-Gas Process". **Chem. Eng. Prog.** 71, 4 (1975), 85-86
- Lowell, P. S.; Ottmers, D. M.; Schwitzgebel, K.; Strange, T. I. and Deberry, G. W.: **PB 193-029, U. S. Environmental Protection Agency**, (1970)
- Lyngfelt, A. y Leckner, B.: "SO_2 Capture in Fluidized-Bed Boilers: Re-Emission of SO_2 Due to Reduction of $CaSO_4$". **Chem. Eng. Sci.** 44, 2 (1989), 207-213
- Ma, R. P.; Felder, R. M. y Ferrell, J. K.: "Evolution of Hydrogen Sulfide in a Fluidized Bed Coal Gasification Reactor". **Ind. Eng. Chem. Res.** 28, 1 (1989), 27-32
- Martin, L.: "SO_2, NO and NO_2 Oxidation Mechanisms: Atmospheric Considerations". **Ann Arbor Scientific, Ann Arbor, MI** (1983), 63-100
- Marsh, D. W. y Ulrichson, D. L.: " Rate and Diffusional Study of the Reaction of Calcium Oxide with Sulphur Dioxide". **Chem. Eng. Sci.** 40, 3 (1985), 423
- Mata, A. y Smith, J. M.: **AIChE Synp. Ser.** 77, 202 (1981), 29
- McMichael, W. J.; Fan, L. S. y Wen, C. Y.: "Analysis of Sulfur Dioxide Wet Limestone Scrubbing Data from Pilot Plant Spray and TCA Scrubbers". **Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.** 15, 3 (1976), 459
- Menez, G. D. y Sandall, O. C.: **Ind. Eng. Chem. Fundam.** 13 (1974), 72
- Mesko, J. E.: **Chem. Eng. Prog.**, agosto (1978), 99
- Montagna, J. C.; Nunes, F. F.; Smith, G. W.; Vogel, G. J. y Jonke, A. A.: **Chem. Eng. Prog.**(1978); Coal Proc. Tec., 4, 87
- Morgan, O. M. y Maass, O.: **Can. J. Res.** 5 (1931), 162
- Morse J. W.: "Dissolution Kinetics of Calcium Carbonate in Sea Water. III. A New Method for The Study of Carbonate Reactions Kinetics". **Am. J. of Sci.** 274 (1974), 97
- Murawczyk, C. y Mackenzie, J. S.: **Chem. Eng. Prog.** 80, 9 (1984), 62
- Murr, L. E. y Mehta, A. P.: **Biotec. Bioeng.** 24 (1982), 743
- Oberg, C. L.y Falk, A. Y.: **Chem. Eng. Prog.** (1980); Coal Proc. Tec., 6, 159

- Olausson, S.; Wallin, M. and Bjerle, I.: "A Model for The Absorption of Sulfur Dioxide into a Limestone Slurry". **The Chemanical Engineering Journal** 51 (1993), 99-108
- Onda, K.; Sada, E.; Kobayashi, T. y Fujine, M.: **Chem. Eng. Sci.** 25 (1970), 753
- Onda, K.; Kobayashi, T.; Fujine, M. y Takahashi, M.: **Chem. Eng. J.** 26 (1971), 2009
- Oshinowo, T. y Ofi, O.: **Can. J. Chem. Eng.** 65, 3 (1987), 481
- Ottmers, D.; Phillips, J.; Burklin, C.; Corbett, W.; Phillips, N. and Shelton, C.: **EPA-650/2-75-006** (1974)
- Pasiuk-Bronikowska, W. y Bronikowski, T.: "The Rate Equation for SO_2 Autoxidation in Aqueous $MnSO_4$ Solutions Containing H_2SO_4". **Chem. Eng. Sci.** 36 (1981), 215-219
- Pasiuk-Bronikowska, W. y Sokolowski, A.: "Activqation Energy Vartiation for Catalytic Oxidation of Aqueous SO_2". **Chem. Eng. Sci.** 38, 1 (1983), 121-125
- Pasiuk-Bronikowska, W. y Ziajka, J.: "Oxygen Absorption in Aqueous Sulphur Dioxide Solutions". **Chem. Eng. Sci.** 40, 8 (1985), 1567-1572
- Pasiuk-Bronikowska, W. y Solokowski, A.: **Tata McGraw-Hill, New Delhi** (1988), 56-1 56-12
- Pasiuk-Bronikowska, W. y Ziajka, J.: "Kinetics of Aqueous SO_2 Oxidation at Different Rate Controlling Steps". **Chem. Eng. Sci.** 44, 4 (1989), 915-920
- Pasiuk-Bronikowska, W. y Bronikowski, T.: "Kinetc Model of Sulphite Autoxidation under Heterogeneous Conditions". **Chem. Eng. Sci.** 44, 6 (1989), 1361-1368
- Pasiuk-Bronikowska, W.; Ziajka, J. y Bronikowski, T.: **ELLIS HORWOOD AND PWN-POLISH SCIENTIFIC PUBLISHERS**
- Pasiuk-Bronikowska, W. y Rudzinski, K. J.: "Absorption of SO_2 into Aqueous Systems". **Chem. Eng. Sci.** 46, 9 (1991), 2281-2291
- Perry, R. H. y Chilton C. H., editores: "Manual del Ingeniero Químico", 2ª Edición, **McGraw-Hill** (1982), México

- Plummer L. N., Wigley T. M. L. y Parkhurst D. L.: "The Kinetics of Calcite Dissolution in CO_2-Water Systems at 5° to 60°C and 0.0 to 10 atm.". **Am. J. of Sci.** 278 (1978), 179-216
- Ponder, W. H.; Fischer, W. H. y Zaharchuk, R.: **AIChE Symp. Ser.** 76, 201 (1980), 80
- Potter, B. H.: **AIChE Symp. Ser.** 70 (1974), 161
- Princiotta, F. T.: **Chem. Eng. Prog.**, febrero (1978), 58
- Puigjaner, L. J.: **Ing. Quím.**, junio (1980), 129
- Rabe, A. E. y Harris, J. F.: **J. Chem. Eng. Data** 8, 3 (1963), 333
- Rai, C. y Reyniers, J. P.: **Biotec. Prog.** 4, 4 (1988), 225
- Randolph, A. D. y Etherton, D.: **Tech. Rep., CS-1885** (1981)
- Ratcliff, G. A. y Holdcroft, J. G.: **Trans. Instn. Chem. Eng.** 41 (1963), 35
- Ravindram, M. y Pyla, N.: **Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.** 25, 1 (1986), 35
- Raymond, W. J. y Sliger, A. G.: "The Kelleogg/Weir Scrubbing System". **CEP**, febrero (1978), 75
- Ring, T. A. y Fox, J. M.: **AIChE Symp. Ser.** 72, 156 (1976), 1
- Robbin, L and Good, T.: "Catalyzed Oxidation of Sulfur Dioxide in Solution: The Iron-Manganese Synergism". **Atmos. Envirom.** 25A, 10 (1991), 2395-2399
- Rochelle, G. T. y King, C. J.: "The Effects of Addtives on Mass Transfer in $CaCO_3$ or CaO Slurry Scrubbing of SO_2 from Waste Gases". **Ind. Eng. Chem. Fundam.** 16, 1 (1977), 67-75
- Rochelle, G. T. y King, C. J.: "Alternatives for Stack Gas Deslfurization by throwaway Scrubbing". **Chem. Eng. Prog.** 74, febrero (1978), 65-70
- Rochelle, G. T. y King, C. J.: "Process Alternatives for Stack Gas Desulfurization with H_2S Regeneration to Produce Sulfur". **AIChE Symp. Ser.** 75 (1979), 48-61
- Rochelle G. T. y Gibson, M. M.: **Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.** 21, 4 (1982), 569
- Rosenberg, H. S.; Engdahl, R. B.; Oxley, J. H. y Genco, J. M.: "The Status of SO_2 Control Systems". **Chem. Eng. Prog.** 71, 5 (1975), 66-71
- Rosenberg, H. S. y Choi, P. S. K.: **AIChE Symp. Ser.** 76 (1980), 28

- Ruhland, F., Kind, R. y Weiss, S.: "The Kinetics of the Absorption of Sulfur Dioxide in Calcium Hydroxide Suspensions". **Chem. Eng. Sci.** 46, 4 (1991), 939-947
- Ruiz-Alsop, R. N. y Rochelle, G. T.: **Am. Chem. Soc.** (1986), 209
- Sa, L. N.; Focht, G. D.; Ranade, P. V. y Harrison, D. P.: "High-Temperature Desulfurization using Zinc Ferrite: Solid Structural Property Changes". **Chem. Eng. Sci.** 44, 2 (1989), 215-224
- Saal, R. N.: **Rec. Trav. Chim.** 47 (1963), 315
- Sada, E.; Kumazawa, H.; Butt, M.A. y Sumi, T.: "Gas Absorption with Catalytic Reaction". **Chem. Eng. Sci.** 32, (1977), 970-972
- Sada, E.; Kumazawa, H.; Sawada, Y. y Hashizume, I.: "Kinetics of Absorption of Lean Sulfur Dioxide into Aqueous Slurries of Calcium Carbonate and Magnesium Hidroxide". **Chem. Eng. Sci.** 36 (1981), 149-155
- Sada, E.; Kumazawa, H. y Nishimura, H.: "Absorption of Sulfur Dioxide into Aqueous Double Slurries containing Limestone and Magnesium Hydroxide". **AIChE J.** 29, 1 (1983), 60-65
- Sada, E.; Kumazawa, H. y Lee, C. H.: **Chem. Eng. Sci.** 39, 1 (1984), 117
- Sada, E.; Kumazawa, H.; Lee, C. H. y Fujiwara, N.: **Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.** 24, 2 (1985), 255
- Sada, E.; Kumazawa, H.; Hashizume, I.; Shimono, M. y Sakaki, T.: **Ind. Eng. Chem. Prog. Res.** 26, 9 (1987), 1782
- Sada, E.; Kumazawa, H. y Yoshikawa, Y.: **AIChE J.** 34, 7 (1988), 1215
- Santoro, L.; Ciambelli, P. and Volpicelli, G. **La chimica e L'industria** 55, (1973), 577
- Santoro, L.; Volpicelli, G. and Caprio, V.: Wat 21, (1987), 641
- Schmal, D.: **Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.** 24, 1 (1985), 72
- Schmid, B. K.: **Chem. Eng. Prog.** 71, 4 (1975), 75
- Schotte, W.: **AIChE Symp. Ser.** 72 (1976), 41
- Schouten, J. C. y Van den Bleek, C. M.: **Chem. Eng. Sci.** 43, 8 (1988), 2051
- Schumpe, A.: **Biotechnology** 2 (1985), Ed. H. Brauer, 160

- Selmeczi, J. G. y Stewart, D. A.: "The Thiosorbic Flue Gas Desulfurization Process". **Chem. Eng. Prog.** 74, 2 (1978), 41-5
- Shadman, F. y Dombek, P. E.: **Can. J. Chem. Eng.** 66, 6 (1988), 930
- Shah, I. S.: "Removing SO_2 and Acid Mist With Venturi Scrubbers". **Chem. Eng. Prog.** 67, 51 (1971), 97-102
- Shah, I. S. y Quiqley, C. P.: "Magnesium Base SO_2 Recovery Process: A Prototype Installation at Boston Edison Company and Essex Chemical Company". **AIChE Symp. Ser.** 68, 126 (1972), 139-46
- Shale, C. C.; Simpson, D. G. y Lewis, P. S.: **Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.** 67 (1971), 52
- Shikada, T.; Oba, T.; Fujimoto, K. y Tominaga, H.: **Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.** 23, 3 (1984), 417
- Simbeck, D. R. y Dickenson, R. L.: **Chem. Eng. Prog.** 82, 10 (1986), 28
- Simons, G. A.; Garman, A. R. y Boni, A. A.: **AIChE J.** 33, 2 (1987), 211
- Simons, G. A.: **AIChE J.** 34, 1 (1988), 167
- Singh, S. P. N. y Peterson, G. R.: "Advances in Coal Beneficiation". **Chem. Eng. Prog.** (1979); Coal Proc. Tec., 5, 24
- Sjoberg, E. L.: **Geochim. Cosmochin. Acta.** 40 (1976), 441
- Sjoberg, E. L.: **Stock. Contr. Geol.** 32, 1 (1981), 1
- Skric B., Cvejanov J. y Paunovic R.: "An Extension of Semi-Empirical Gas-Liquid Equilibrium Model for Sulfur Dioxide Absorption in Aqueous Sodium Citrate Solution". **Chem. Eng. Sci.** 46, 12 (1991), 3317
- Slack, A. V.: **Chem. Eng. Prog.** 72 (1976), 95
- Snow, M. J. H.; Longwell, J. P. y Sarofim, A. F.: "Direct Sulfation of Calcium Carbonate". **Ind. Eng. Chem. Res.** 27, 2 (1988), 268
- Standard Method for the Examination of water and Wastewater. 15th Edition, 1980
- Steuber, A.: **Chem. Eng. Prog.** (1980); Coal Proc. Tec., 6, 170

- Stouffer, M. R.; Yoon, H. y Bunke, F. P.: "An Investigation of The Mechanisms of Flue Gas Desulfurization by In-Duct Sorbent Injection". **Ind. Eng. Chem. Res.** 28, 1 (1989), 20-27
- Strom, S. S. y Downs, W.: **Chem. Eng. Prog.** 70, 6 (1974), 55
- Strom, S. S. y Downs, W.: "A Systematic Approach to Limestone Scrubbing". **AIChE Symp. Ser.** 71, 148 (1975), 247-255
- Strömberg, A. M. y Karlsson, H. T.: **Chem. Eng. Sci.** 43, 8 (1988), 2095
- Tamaki, A.: "The Thoroughbred 101 Desulfurization Process". **Chem. Eng. Prog.** 71, 5 (1975), 55-58
- Tartar, H. V. y Garretson, H. H.: **J. Am. Chem. Soc.** 63 (1941), 808
- Temple, K. L.: Workshop on Biotechnology for the Minig, Metal Refining and Fossil Fuel Processing Industries; **Biotec. Bioeng. Symp.** 16 (1986), 183
- Terjensen, S. G.; Erga, O.; Thersen, G. and Ve, A.: **Chem. Eng. Sci.** 14 (1961), 277
- Tillet, D. M. y Myerson, A. S.: **Biotec. Bioeng.** 29, 1 (1987), 146
- Tortosa Lozano, J.: **Tesina de Licenciatura**, Granada (1984)
- Tsai, S. C.: **Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.** 25, 1 (1986), 126
- Tseng, P. C. y Rochelle, G. T.: "Dissolution Rate of Calcium Sulfite Hemihydrate in Flue Gas Desulfurization Processes". **Environ. Prog.** 5 (1986), 34-40
- Uchida, S.; Koide, K. y Shindo, M.: "Gas Absorption with Fast Reaction into a Slurry Containig Fine Particles". **Chem. Eng. Sci.** 30 (1975), 644-646
- Uchida, S.; Moriguchi, H.; Maejima, H.; Koide, K. y Kaceyama, S.: "Absorption of Sulfur Dioxide into Limestone Slurry in a Stirred Tank Reactor". **Can. J. Chem. Eng.** 56, diciembre (1978), 690-697
- Uchida, S. y Ariga, O.: **Can. J. Chem. Eng.** 63, 5 (1985), 778
- Uchida, S. y Wen, C. Y.: "Rate of Gas Absorption into a Slurry Accompanied by Instantaneous Reaction". **Chem. Eng. Sci.** 32 (1977), 1277-81
- Ulrich, R. K.; Rochelle, G. T. y Prada, R. E.: "Enhanced Oxygen Absorption into Bisulphite Solutions Containing Transition Metal Ion Catalysts". **Chem. Eng. Sci.** 41, 8 (1986), 2183-2191

- Vasan, S.: "The Citrex Process for SO_2 Removal". **Chem. Eng. Prog.** 71 (1975), 61-65
- Visvanathan, C. y Leung, L. S.: **Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.** 24, 3 (1985), 677
- Volpicelli, G.; Caprio, V.; Santoro, L. and Ciambelli, P.: **Chem. Eng. J.** 21 (1981), 29
- De Waal, K. J. A. y Okeson, J. C.: **Chem. Eng. Sci.** 21 (1966), 559
- Weast, R. C., editor: "CRC Handbook of chemistry and physics" 61st ed., **CRC Press** (1980)
- Whitman, W. G.: **Chem and Met. Eng.** 29 (1923), 147
- Wilhelm, E.; Battino, R. y Wilcock, R . J.: **Chem. Rev.** 77, 2 (1977), 219
- Woodbridge, D. D. y Morris, J. W.: **Chem. Eng. Prog.** (1980); Coal Proc. Tec., 6, 110
- Yavorsky, P. M.; Akhtar, S.; Lacey, J. J. y Weintrap, M.: **Chem. Eng. Prog.** 71, 4 (1975), 79
- Zarkanitis, S. y Sotirchos, S. V.: "Pore Structure and Particle Size Effects on Limestone Capacity for SO_2 Removal". **AIChE J.** 35, 5 (1989), 821
- Zaugg, S. D.; Blackham, A. U.; Hedman, P. O. y Smoot, L. D.: **Fuel** 68, 3 (1989), 346
- Zhou, G. y Brown, J. D.: **Can. J. Chem. Eng.** 66, 5 (1988), 858